



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

ESTUDIO DEL SISTEMA NANO CRISTALINO
 $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ (PZT)

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U I M I C O

PRESENTA

ARTURO GARCIA CRUZ

ASESOR: DRA. ANA LETICIA FERNANDEZ OSORIO

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO DE MÉX.

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Índice

	Pag.
Objetivos	3
Introducción	4
Capítulo 1 Antecedentes	6
1.1 Nanopartículas	
1.2 Materiales Inorgánicos	
1.3 Propiedades de óxidos de PZT	
1.4 Aplicaciones	
Capítulo 2 Métodos Síntesis y caracterización	39
2.1 Sol-gel	
2.2 Rayos X	
2.3 Tamaño de partícula	
2.4 Microscopía electrónica	
Capítulo 3 Parte experimental	60
3.1 Síntesis	
3.2 Rayos X	
3.3 Determinación de la constante dieléctrica	
Capítulo 4 Resultados	64
4.1 Difractogramas correspondientes a la síntesis de PZT con agua	
4.2 Difractogramas correspondientes a la síntesis de PZT sin agua	
4.3 Determinación del tamaño de partícula	
4.4 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	
4.5 Determinación de la constante dieléctrica	
Conclusiones	75
Bibliografía	77

Objetivos

Sintetizar el compuesto nanocristalino zirconato titanato de plomo, $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})\text{O}_3$ conocido como PZT, por el método sol-gel de alcóxidos metálicos, para sus posibles aplicaciones electrónicas.

Identificar su estructura cristalina mediante difracción de rayos X.

Determinar la constante dieléctrica con el método de condensador de placas paralelas.

Estudiar su morfología mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).

Introducción

Se ha dicho que un nanómetro es “un punto mágico en la escala de longitud, para esto el punto de reunión del dispositivo artificial más pequeño, los átomos y moléculas del mundo natural”.

De hecho, la “manía de la nanotecnología” es arrolladora esencialmente en los campos de la ciencia, “Nosotros estamos a punto de ser capaces de construir cosas que trabajan a una longitud muy pequeña, átomo por átomo. Estas nanocosas revolucionaran nuestras industrias y nuestras vidas”.

La mejor manera de empezar a llevar las posibilidades es listar áreas que la nanotecnología promete afectar, como son: medicina, almacenamiento de información, refrigeración, químicos y computadoras ópticas, cerámicos aisladores y no aisladores, metales más duros, catalizadores, sensores, electrodos nanoestructurados, fluidos magnéticos, baterías y seguridad nacional mejorada, entre otras aplicaciones a nanoescala.

La capacidad de ciertos materiales para retener información en su estructura cristalina, sin necesidad de conectarse a una fuente de energía, es llamada ferroelectricidad. La información es almacenada gracias a la polarización eléctrica que poseen, es activada externamente por un voltaje, y aún cuando éste es retirado, la polarización persiste.

Los materiales ferroeléctricos son importantes por sus propiedades electrónicas y sus aplicaciones en sistemas de almacenamiento de información, resistores térmicos, transductores para convertir energía mecánica a energía eléctrica y viceversa, etc.

La piezoelectricidad fue descubierta en 1880 por Jacques Curie durante sus estudios del efecto de la presión sobre la generación de una carga eléctrica en los cristales. El término piezoelectricidad fue definido como: la polarización eléctrica producida por la tensión mecánica en ciertos cristales.

El más conocido de ellos es el BaTiO_3 , el cual se descubrió en los años 40's, con una constante de 8700 a nivel microescala, presenta amplia aplicación en capacitores. En los años 50's, se descubrió el sistema $\text{Pb}(\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x)\text{O}_3$ (PZT) formado por una solución sólida, este compuesto mostró propiedades ferroeléctricas, piezoeléctricas y ópticas.

Este compuesto se ha sintetizado en forma de películas delgadas y presenta aplicaciones en filtros electromecánicos y transformadores de voltaje, también en soldadura y transductores de aire, además en generadores de pulso de alto-voltaje y en sensores de varios tipos.

Sin embargo el PZT obtenido fueron de tamaño de partícula entre $0\text{--}50\mu\text{m}$. El desarrollo de técnicas para su preparación tales como sol-gel, han sido exitosas, sobre todo en el desarrollo de películas delgadas y tamaños de partícula a nivel nanoescala.

Para 1995 el mercado total de cerámicos fue de \$6,250 millones, en 2000 de \$6,500 millones y en el 2005 casi \$20,000 millones. En la siguiente figura se muestra las diferentes aplicaciones de los cerámicos y su gasto a nivel mundial.

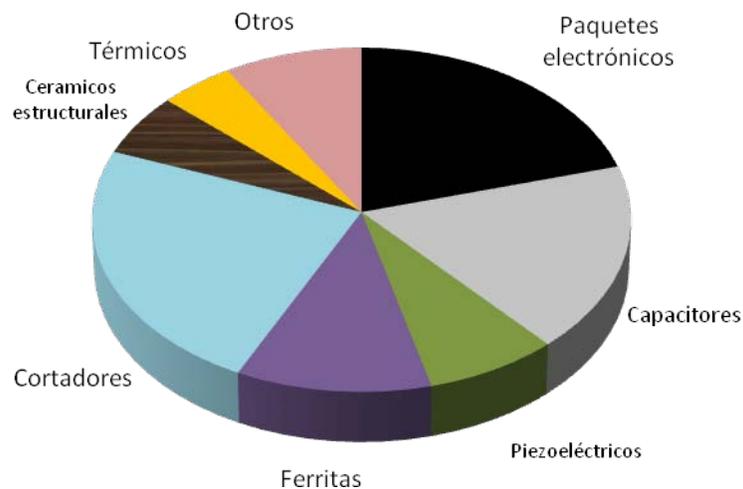


Figura a. Mercado de la tecnología de los cerámicos.

Es importante señalar que las aportaciones en ciencias de los materiales cerámicos de este trabajo consisten en la síntesis y caracterización de PZT a nivel nanoescala.

Capítulo 1 Antecedentes

1.1 Nanopartículas

El desarrollo en el campo de nanopartículas ha producido resultados muy interesantes en todas las áreas. La ciencia de los cerámicos nanoestructurados no es la excepción, y ha estado bajo investigación durante muchos años con éxito en varias propiedades, incluyendo síntesis, superficie, textura, catálisis, etc.

Los óxidos aislantes son hechos a partir de metales, por ejemplo, MgO, CaO, Al₂O₃ y SiO₂. La mayoría de los óxidos metálicos que se encuentran en la naturaleza facilitan la formación de partículas. La naturaleza iónica de algunos materiales (MgO, ZrO₂, Al₂O₃ y TiO₂), permiten la formación de sitios estables, incluso bordes, esquinas y vacantes anión/catión. Estos sitios son considerados activos para las reacciones.

Se pueden comprimir materiales cerámicos a nanopartículas con temperaturas relativamente bajas, formando un sólido que posee una buena flexibilidad y maleabilidad que no poseen los cerámicos tradicionales.

Las nanofases llevan a los cerámicos a aumentar la flexibilidad, la fuerza y disminuir el carácter quebradizo. También se producen materiales binarios de compuestos o elementos normalmente inmiscibles.

Para la síntesis de cerámicos nanoestructurados se usan modificaciones del método sol-gel. Una modificación es la cantidad de hidrocarburos aromáticos en la solución alcohol-metóxido antes de la hidrólisis y la formación del gel. Se realiza para reducir la tensión de la superficie de la mezcla de solventes y facilitar el levantamiento de solvente, provocando que la superficie sea más grande y el cristal más pequeño. Cuando se alteran sus propiedades de absorción aumentan el área de la superficie. Una observación en los nanocristales preparados por aerogel alterado es la alta reactividad que exhibe la superficie.

Las nanopartículas poseen un gran número de sitios de defecto que son responsables de sus propiedades, exhiben morfologías raras y superficies reactivas. Los estudios morfológicos indican que los nanocristales son poliédricos y poseen más defectos. Tales defectos pueden manifestarse como configuraciones de bordes, esquinas o planos de cristal a normal.

1.2 Clasificación de los materiales

En general los materiales sólidos pueden agruparse en tres categorías: metales, orgánicos (plásticos) e inorgánicos. Los sólidos inorgánicos pueden subdividirse a su vez en dos categorías: monocristales, y cerámicos, dependiendo de su estructura microscópica y macroscópica (Figura 1.1).

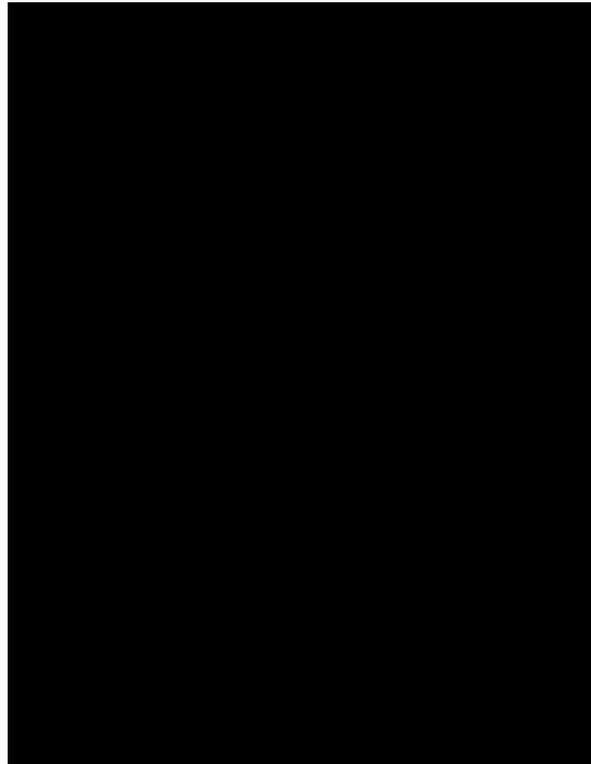


Figura 1.1. Relación de subclases de materiales sólidos no metálicos cerámicos y electrónicos

Los materiales policristalinos se caracterizan por su naturaleza amorfa, no poseen un orden determinado, en cambio los monocristales se caracterizan por presentar arreglos cristalinos, masa de moléculas que se encuentra de un modo detallado y ordenado, de gran alcance (10^3nm) y de corto alcance ($10\text{-}10^3\text{nm}$).

Los cerámicos difieren de los vidrios, por presentarse en polvos finos, es decir, son compuestos policristalinos con un agregado de cristales orientados al azar (los cristales son pequeños de menos de 10^5nm de diámetro).

Los elementos de simetría son utilizadas para definir la simetría en las celdas unitarias cristalinas, los más importantes son:

- 1) Centro de simetría.
- 2) Los ejes de rotación.
- 3) Los planos de reflexión.
- 4) Las combinaciones de todos estos.

Con los elementos de simetría, los cristales se clasifican en 32 clases diferentes o grupos puntuales, como se muestra en la Figura 1.2. Estos 32 grupos son subdivididos en siete sistemas cristalinos que son: triclónicos, monoclónicos, ortorrómbico, tetragonal, romboédrico, hexagonal y cúbico. De los 32 grupos puntuales, 21 clases no poseen centro de simetría (condición necesaria de la piezoelectricidad) y 20 de son piezoeléctricos.

1.2.1 Estructura cristalina

La perovskita es una estructura muy importante, su fórmula general es ABX_3 , tiene una celda unitaria primitiva (Figura 1.3), como una proyección bajo un eje (a) y como una proyección oblicua (b). El grupo espacial de esta estructura es $m\bar{3}m$. Contiene Ti y Zr en las esquinas del cubo (0, 0, 0), Pb centrado en el cuerpo ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$) y oxígeno en el centro del borde ($\frac{1}{2}, 0, 0$; $0, \frac{1}{2}, 0$; $0, 0, \frac{1}{2}$). La coordinación de cada átomo puede verse en (b) y las distancias de los átomos son calculados por geometría simple.

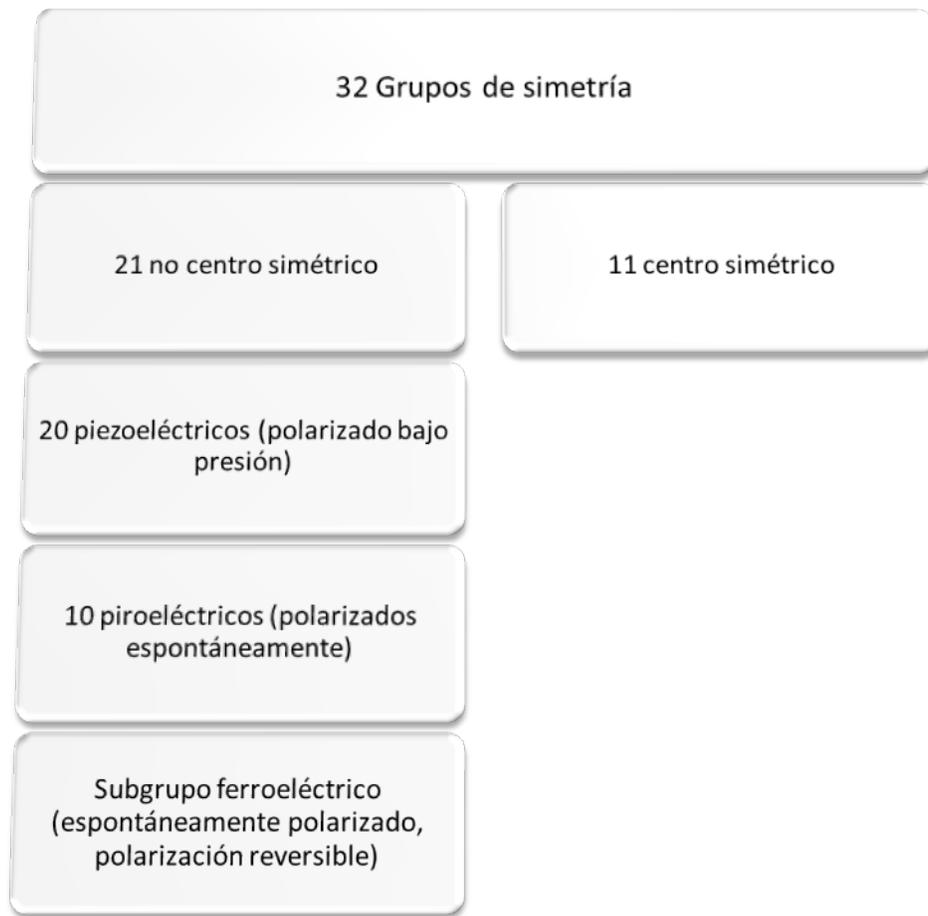


Figura 1.2 Clasificación de cristales en 32 grupos de simetría [2]

La coordinación octaédrica del oxígeno se muestra en (d). El Ti–O tiene una longitud $a/2 = 1.953 \text{ \AA}$. El Pb en el centro del cubo está equidistante a los oxígenos en los centros de los bordes de la celda unitaria. La distancia de Pb–O es igual a la mitad de la diagonal de cualquier cara de la celda, es decir $a/\sqrt{2}$ o 2.76 \AA .

Una condición necesaria de un cristal para exhibir polarización espontánea y ser ferroeléctrico es que su grupo espacial no tenga centro de simetría. A menudo la simetría de la fase estable paraeléctrica arriba de la T_c está en el centro simétrico y la transición de la clasificación que ocurren involucra una disminución de simetría, este grupo espacial es no céntrico.

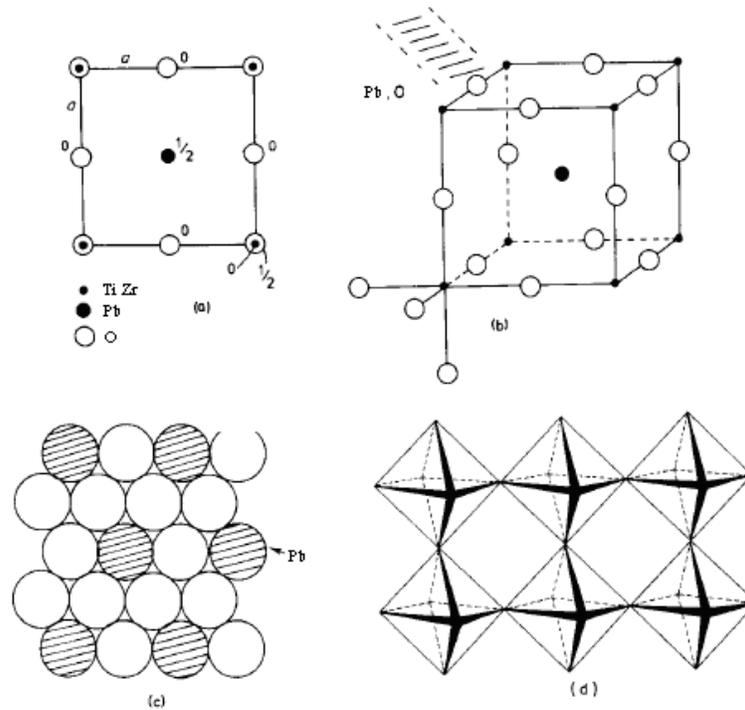


Figura 1.3 Estructura perovskita de formula general ABX_3 [3]

Varios materiales ferroeléctricos son conocidos, incluso un gran número de óxidos que distorsionan (no cúbico) la estructura perovskita. Éstos contienen cationes que están en un medio octaédrico distorsionado (Ti, Nb, Ta) y la vinculación asimétrica dentro del octaedro da lugar a la polarización espontánea y al momento dipolar.

No todas las perovskitas son ferroeléctricas, por ejemplo CaTiO_3 no es considerado, esto se relaciona con los radios iónicos. Al parecer el ion de Ba^{+2} es más grande y causa una expansión de la celda unitaria relativa lo que Ca^{2+} no produce; esto crea que el enlace Ti–O sea más largo en BaTiO_3 y permite más flexibilidad al Ti^{4+} para moverse dentro del octaedro de TiO_6 .

La estructura perovskita se distorsiona a tetragonal (Figura 1.4) con grupo espacial $4mm$, no posee un momento dipolar neto desde que la carga se posiciona simétricamente. El material se comporta como un dieléctrico, con una constante dieléctrica muy alta. La distorsión estructural ocurre por debajo de 120°C .

En la estructura octaédrica (TiO_6) el titanio cambia de sitio fuera de su posición central en la dirección de los oxígenos, esto da lugar a una polarización espontánea. Cuando ocurren desplazamientos paralelos en la estructura, se produce una polarización neta.

En el titanato de bario (BaTiO_3), la estructura octaédrica de TiO_6 se polariza todo el tiempo; el efecto de aplicar un campo eléctrico es inducir a los dipolos para ajustar el campo. Cuando la alineación del dipolo esta completa ocurre la saturación de polarización. Se ha estimado que el Ti cambia de sitio $\sim 1\text{nm}$ fuera del centro de su octaedro y en dirección de uno de los oxígenos. Esto ha sido confirmado por rayos X [4]. Esta distancia es bastante pequeña cuando se compara con el enlace de Ti-O ($\sim 19.5\text{nm}$) en el octaedro de TiO_6 .

La alineación de dipolos se muestra esquemáticamente en la Figura 1.5; cada flecha representa uno terció del octaedro de TiO_6 y todos se muestran con una dirección común de distorsión.

Figura 1.4 Distorsión del PZT, de cúbico a tetragonal. [5]

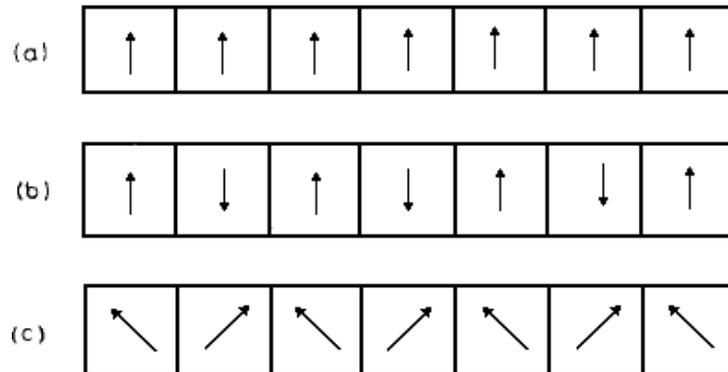


Figura 1.5 Orientación dipolar (esquemático) en (a) un ferroléctrico, (b) un antiferroléctrico y en (c) un ferrioléctrico.[6]

Otros óxidos ferroléctricos contienen cationes que están asimétricamente depositados debido a la presencia de un par de electrones en su nivel de valencia exterior. Éstos son cationes de elementos pesados con su estado de oxidación $2+$, por ejemplo Sn^{+2} , Pb^{+2} , etc.

1.2.2 Clasificación de los cristales ferroléctricos

Los materiales ferroléctricos tienen gran interés debido a sus propiedades electrónicas y ópticas, se realizan películas delgadas las cuales se integran a circuitos electrónicos. Las propiedades de interés incluyen cambio de polarización, constante dieléctrica alta, piezoelectricidad y respuestas optoelectrónicas.

Las primeras investigaciones de óxidos ferroléctricos se realizó por Merzhanov con BaTiO_3 y BaZrO_3 [7], utilizando polvos de Ti, TiO_2 , ZrO_2 y BaO_2 como materia prima, demostró que la reacción en estado sólido se podía obtener BaTiO_3 y BaZrO_3 .

Un cristal ferroléctrico muestra un momento dipolar dieléctrico en ausencia de un campo eléctrico exterior. En este estado el centro de las cargas positivas del cristal no coincide con el centro de las cargas negativas.

La ferroelectricidad desaparece cuando se sobrepasa la temperatura de transición (T_c), el cristal se encuentra en estado paraeléctrico. La terminología paraeléctrica lleva consigo un decrecimiento de la constante dieléctrica cuando la temperatura aumenta (Figura 1.6).

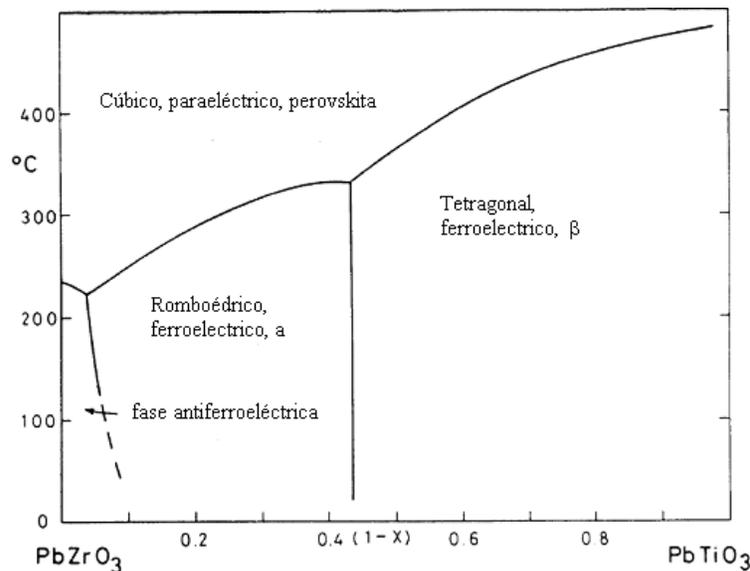


Figura 1.6 Diagrama de fases del sistema PZT.[8]

La Tabla 1.1 muestra algunos de los cristales ferroeléctricos con su T_c en la cual el cristal cambia de un estado polarizado a temperatura baja a un estado no polarizado a temperatura alta. La agitación térmica tiende a destruir el orden ferroeléctrico.

Tabla 1.1 Cristales ferroeléctricos [9].

Tipo	Compuesto	T_c , °K	P_s en esu cm^{-2}	a T °K
Tipo KDP	KH_2PO_4	123	16000	96
	RBH_2PO_4	147	16800	-
	KH_2AsO_4	96	15000	80
Tipo TGS	Sulfato de triglicina	322	8400	293
	Seleniato de Triglicina	295	9600	273
Perovskita	BaTiO_3	393	78000	296
	WO_3	223	-	-
	PbTiO_3	763	>150000	300
	LiNbO_3	1470	900000	-

Los materiales ferroeléctricos son distinguidos de los dieléctricos por:

- Sus permitividad sumamente grande.
- Por no retener polarización eléctrica residual después de aplicar un voltaje.

Cuando la diferencia de potencial es aplicada por una sustancia dieléctrica aumenta proporcionalmente la polarización inducida, P , o carga acumulada, Q . Con los materiales ferroeléctricos, esta relación lineal entre P y V no se lleva a cabo, como se muestra en la Figura 1.7. Con una curva de histéresis se observa un comportamiento más complicado, no se iguala el comportamiento de la polarización al aumentar el voltaje que al disminuirlo.

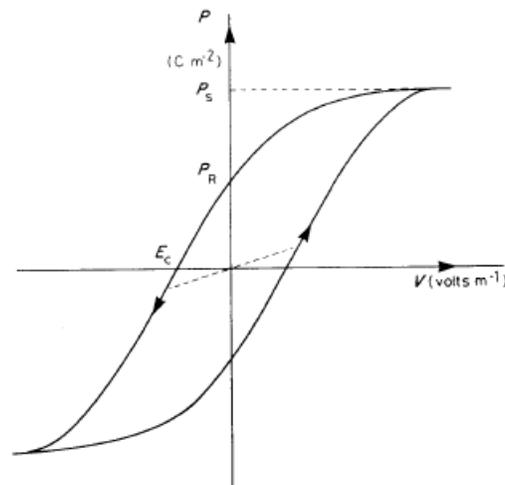


Figura 1.7 Curva de histéresis, la relación lineal en ferroeléctricos no se lleva a cabo. [10]

Algunos materiales ferroeléctricos comunes se enlistan en la Tabla 1.2. Todos los materiales se caracterizan por la estructura que presenta el catión, ejemplo el Ti^{4+} en BaTiO_3 , esta puede sufrir significantes desplazamientos que dan lugar a dipolos y constantes dieléctricas altas que son características de estos materiales.

1.2.3 Antiferroelectricidad

Un desplazamiento ferroeléctrico no es el único tipo de inestabilidad que puede desarrollarse en un campo ferroeléctrico. En la estructura perovskita ocurren otras deformaciones que aunque no den lugar a una polarización espontánea pueden estar acompañadas de cambios en la constante dieléctrica. Este tipo de deformación recibe el nombre de antiferroelectricidad y consiste en que los iones vecinos se desplazan en sentido opuesto. (Figura 1.8).

Tabla 1.2 Algunos materiales ferroeléctricos. [11]

Materiales	T
Titanato de bario	120
Sales de Rochelle $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	entre-18y24
Novato de potasio	434
Fosfato diácido de potasio	-150
Titanato de plomo	490
Niovato de litio	1210
Titanato de bismuto	675
Titanato zirconato de plomo PZT	Depende de la proporción de Zr y Ti

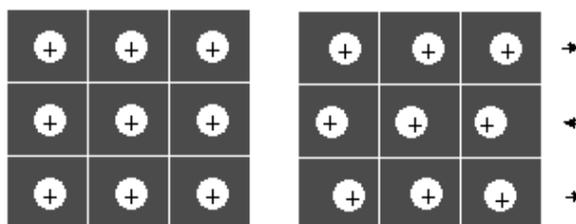


Figura 1.8 Comparación de deformaciones ferroeléctricas y antiferroeléctricas por medio del desplazamiento de los iones positivos. [12]

La estructura perovskita es susceptible a muchos tipos de deformaciones, siendo pequeñas las diferencia de energía entre ellas, en la Figura 1.7 se da el diagrama de fases del sistema perovskita mixta, tal como el sistema $\text{PbZrO}_3 - \text{PbTiO}_3$ en el que aparecen las transiciones entre el estado para-, ferro-, y antiferroeléctrico.

1.2.4 Origen estructural del estado ferroeléctrico

La alineación espontánea de dipolos cuando ocurre la ferroelectricidad es asociada con un cambio de fase de un centro simétrico. El BaTiO_3 es un ejemplo excelente para indicar los cambios estructurales que ocurren cuando un cristal cambia de un estado no ferroeléctrico (paraeléctrico) a uno ferroeléctrico [13].

Los iones de Ti del BaTiO_3 son rodeados por seis de oxígeno en una configuración octaédrica con un radio de 0.468. Posee una constante dieléctrica alta, como resultado de una gran dispersión que proviene de las vibraciones infrarrojas.

Desde que un octaedro regular de TiO_6 tiene un centro de simetría, los seis momentos dipolares Ti-O cancelan los pares antiparalelos. Un momento neto del octaedro puede resultar a partir de un desplazamiento unilateral del ion Ti^{4+} con carga positiva contra un negativo O^{2-} . La ferroelectricidad requiere un ajuste de los desplazamientos y momentos dipolares asociados con los desplazamientos.

Para TiO_2 , el ion O^{2-} tiene que ser acoplado a tres iones de Ti y cada Ti tiene que ser rodeado por seis oxígenos. En el rutilo, brookite, y anatase (tres modificaciones de cristal de TiO_2) los TiO_6 octaédricos se agrupan en varias series compartiendo dos, tres y hasta cuatro bordes. Por consiguiente, los momentos dipolares se cancelan y ninguna forma de cristal TiO_2 es ferroeléctrica.

A una temperatura alta $T > T_c$, la energía térmica es suficiente para permitir que los átomos de Ti se muevan al azar de una posición a otra. El sitio del octaedro abierto permite al Ti desarrollar un momento dipolar grande en un campo aplicado, pero no hay alineación espontánea de dipolos. En esta configuración simétrica el material es paraeléctrico (es decir, ningún momento del dipolo neto cuando $E = 0$).

Cuando la temperatura esta por debajo de T_c , la posición del ion Ti y la estructura octaédrica cambia de forma cúbica a simetría tetragonal con el ion Ti en una posición descentrada que corresponde a un dipolo permanente. Estos dipolos son ordenados dando una estructura del dominio con una polarización espontánea neta dentro del dominio.

Las dimensiones cristalográficas del $BaTiO_3$ varían con la temperatura (Figura 1.11), debido a la distorsión octaédrica del TiO_6 que a temperatura alta tiene la forma cúbica, porque la deformación octaédrica se acopla cuando hay una polarización espontánea muy grande, dando lugar a una constante dieléctrica grande y una dependencia a la temperatura mostrada en la figura 1.9b. La anisotropía ferroeléctrica muestra fases de cristal por debajo de T_c en la Figura 1.10. La polarización espontánea es considerablemente más fuerte en la dirección que produce una constante dieléctrica (Figura 1.9b).

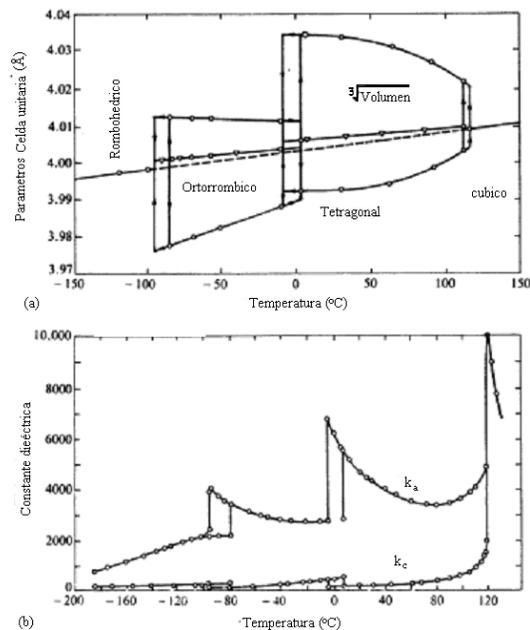


Figura 1.9 a) Parámetros de $BaTiO_3$ en función de la temperatura, b) constante dieléctrica de $BaTiO_3$ en función de la temperatura.[14]

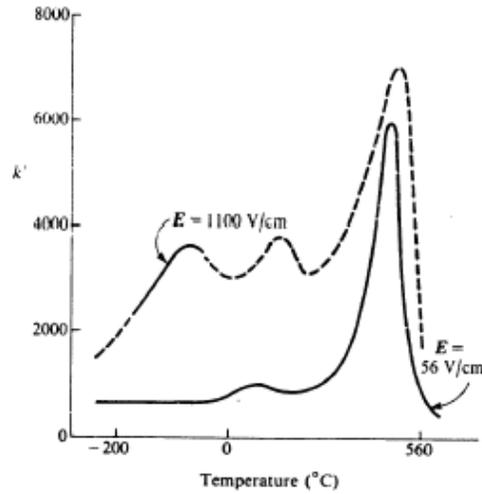


Figura 1.10 Dependencia de la fuerza del campo de la constante dieléctrica del BaTiO₃. [15]

Una fase tetragonal es la primera fase de temperatura baja que corresponde a los iones de Ti localizándose en una posición no simétrica en el octaedro TiO₆ (Figura 1.10). En la fase tetragonal la polarización espontánea ocurre a lo largo de cualquiera de los ejes cúbico. Por consiguiente, pueden formarse los dominios de 90° así como el antiparalelo (180°). Sin embargo, se muestra en las Figuras 1.9 y 1.10 dos cambios de fase a baja temperatura que le ocurren a BaTiO₃.

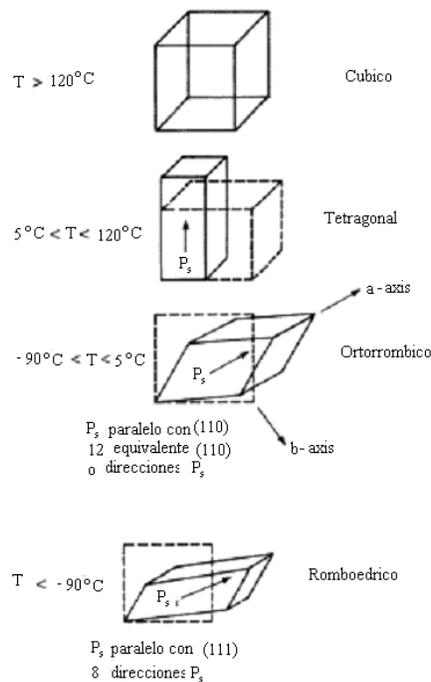


Figura 1.11 Cambios cristalográficos de BaTiO₃ [16]

La energía de tensión causa dependencia de la constante dieléctrica conocida como envejecimiento por los efectos de la temperatura abajo de T_c , cuando algunos dominios cambian su orientación respecto a otras. La proporción del valor inicial de k aumenta. La composición y el tratamiento de calor afectan el envejecimiento y la k . En un cerámico policristalino, la reorientación del dominio es afectada por el tamaño, impurezas y poros que previenen el movimiento del dominio debido a las tensiones impuestas alrededor del cristal.

1.2.5 Efecto del tamaño de partícula en la conducta ferroeléctrica

La figura 1.12 muestra la transición ferroeléctrica de BaTiO_3 a 120°C para partículas ultrafinas. Para el material monocristalino la transición es sumamente notable. En las partículas finas (1 a $2\mu\text{m}$) la transición es gradual. Esto indica que hay una relación entre el tamaño de la estructura cristalina y el equilibrio posicional de los iones en estado polarizado. En los polvos ultrafinos ($0.2\mu\text{m}$) existen pequeñas relaciones de orientación, en el aumento de la constante dieléctrica, es mucho menor en las partículas ultrafinas. Esto muestra la relación entre las microestructuras y los dominios ferroeléctricos. La orientación del dominio en un polvo ultrafino es aleatoria. Esta aleatoriedad tiende a ensanchar la transición ferroeléctrica.

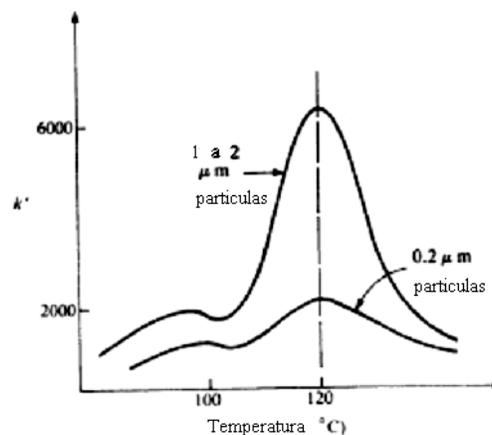


Figura 1.12 Conducta ferroeléctrica de partículas ultrafinas de BaTiO_3 . [17]

1.2.6 Piezoelectricidad

Todos los cristales en un estado ferroeléctrico son también piezoeléctricos: una tensión Z aplicada al cristal hace cambiar la polarización eléctrica. Análogamente, si se aplica un campo eléctrico E el cristal hace que aparezca una tensión en él.

En una notación esquemática unidimensional, las ecuaciones de la piezoeléctrica son [18]:

$$P = Zd + E\chi \quad (CGS) \quad e = Zs + Ed$$

donde P es la polarización, Z es la tensión, d la constante de tensión piezoeléctrica, E el campo eléctrico, χ la susceptibilidad dieléctrica y s el coeficiente de elasticidad.

Estas ecuaciones dan cuenta del desarrollo de la polarización al aplicar una tensión y de la aparición de una tensión al aplicar un campo eléctrico. La primera propiedad se utiliza en artefactos que precisan una tensión y en la detección de ondas ultrasonoras; la segunda se utiliza para producir generadores de ultrasonidos.

La definición de la constante de tensión piezoeléctrica es:

$$d_{ik} = (\partial e_k / \partial E_i)_Z$$

donde $i \equiv x, y, z$ y $k \equiv xx, yy, zz, xy, xz, yz$. Para convertir los valores de d_{ik} dados en m/volt a cm/statvolt, hay que multiplicar por 3×10^4 .

1.2.7 Las soluciones sólidas

Las soluciones sólidas son muy comunes en los materiales cristalinos. Una solución sólida es básicamente una fase cristalina que puede tener una composición variable. Existen dos tipos de soluciones sólidas simples: las soluciones sólidas de sustitución, donde el átomo o ion se reemplaza directamente por un átomo o ion de la misma carga en la estructura cristalina.

Las soluciones sólidas intersticiales, la especie introducida ocupa un sitio que normalmente está vacío en la estructura del cristal y ningún ion queda fuera. Con estos dos tipos básicos, una gran variedad de mecanismos complejo pueden derivarse.

1.2.7.1 Soluciones sólidas de sustitución

Un ejemplo de solución sólida de sustitución es la reacción entre Al_2O_3 y Cr_2O_3 a altas temperaturas. Las dos fases tienen la estructura cristalina hexagonal, los iones óxido con iones de Al^{3+} , Cr^{3+} ocupan dos terceras partes de los sitios disponibles en el octaedro y puede formularse como $(\text{Al}_{2-x}\text{Cr}_x)\text{O}_3$; $0 \leq x \leq 2$. En los valores intermedios de x , los iones de Al^{3+} y Cr^{3+} se distribuyen al azar en los sitios del octaedro que son ocupados por Al^{3+} en Al_2O_3 . Así, cualquier sitio debe tener un ion Cr^{3+} o Al^{3+} . Cuando la estructura se considera un conjunto y los sitios de afuera estén ocupados por un “catión promedio” el número atómico, tamaño, etc. son intermediados por Al^{3+} y Cr^{3+} .

Existe un intervalo para formar una solución sólida de sustitución simple, para esto hay condiciones que deben reunirse [19]. Primero, los iones que toman el lugar de otro deben tener la misma carga. Si éste no fuera el caso, otros cambios estructurales ocasionarían.

Segundo, los iones que se reemplazan deben ser similares en tamaño. En la formación de una aleación metálica, se ha sugerido una diferencia no mayor al 15% en los radios de los átomos para formar una solución sólida de sustitución. Para las soluciones sólidas de sistemas no metálicos, la diferencia es un poco más grande al 15%, aunque es muy difícil cuantificar.

Hay una explicación termodinámica simple para tales variaciones con la temperatura. Para formar una solución sólida estable debe tener una energía libre baja que corresponda a la mezcla de fases sin producir la formación de solución sólida. La energía libre puede separarse en entalpía y en entropía considerando el efecto en cada componente de la formación de solución sólida.

La entropía siempre favorece a la solución sólida. Esto es porque en la entropía de una solución sólida, existen dos tipos de cationes que al azar son distribuidos sobre los sitios de la estructura del cristal, esta es mayor que la entropía de la mezcla correspondiente de dos componentes esencialmente de fases estequiométricas.

La entalpía puede favorecer la formación de la solución sólida. Si la entalpía de formación es negativa, entonces, la formación de la solución sólida es favorable por ambas condiciones y las soluciones sólidas formadas son estables a todas las temperaturas. Sin embargo, si la entalpía de formación es positiva, entonces los efectos de entalpía y de entropía son opuestos; en este caso, es probable que el término de entalpía domine la energía libre a bajas temperaturas y las soluciones sólidas extensas no se formen.

Con un aumento de la temperatura, el término $T\Delta S$ aumenta en magnitud hasta que la temperatura sea compensada por la entalpía positiva. Por consiguiente, las soluciones sólidas son favorecidas por las altas temperaturas.

1.3 Propiedades de los óxidos de PZT ($\text{Pb}(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})\text{O}_3$)

1.3.1 Propiedades mecánicas

Los materiales ferroeléctricos, son de estructuras con la capacidad de resistir alta tensión. Esto es posible, ya que la fuerza de tensión es un factor limitante. Dungan [20] investigó sobre la fuerza de tensión de ferroeléctricos en caliente, demostró que las fuerzas van desde 9500 hasta 14000psi con composiciones de 52/48(Zr/Ti) hasta el límite de la fase morfotrópica 95/5 en el PZT.

- 1) Las fuerzas pueden doblar e ir de 10000 a 24000psi para los PZTs;
- 2) Las tensiones interiores afectan la fuerza significativamente;
- 3) Ferroelástica, transforma la fase y el microcracking endureciendo los mecanismos.

Las deformaciones de estos materiales han mostrado que tienen la capacidad de tolerar altas tensiones mecánicas, aproximadamente 3000ppm (0.3%), antes de que la fractura ocurra. Es debido a las propiedades ferroelásticas y ferroeléctricas que amoldan la deformación y relevan la tensión por la reorientación del dominio. Tal comportamiento también produce cambios en el estado de la polarización de un campo ferroeléctrico, demostrado por Maldonado y Meitzler [21].

La aplicación de un campo eléctrico por un material ferroeléctrico lleva un cambio en la polarización neta. Esto puede originarse de varios procesos posibles:

- a) La dirección de polarización de los dominios puede cambiar. Esto pasaría si los dipolos de TiO_6 en el dominio fueran en orientación opuesta, por ejemplo si los dipolos del dominio (ii) cambian su orientación paralela a los dipolos del dominio (i).
- b) La magnitud de P dentro de cada dominio puede incrementarse, sobre todo si el orden aleatorio se encuentra en la orientación del campo presente.
- c) La pared del dominio en la migración puede provocar orientación favorable para que crezca su tamaño con respecto a los orientados desfavorablemente. Por ejemplo, dominio (i) En la Figura 1.13 puede moverse a la derecha por la migración de la pared del dominio. Para efectuar esto, los dipolos del borde del dominio (ii) cambian su orientación a la posición que muestra el daño.

El estado ferroeléctrico a baja temperatura produce un aumento en los movimientos térmicos, para temperaturas altas se estropea el desplazamiento común en el octaedro adyacente y deforma la estructura del dominio. La temperatura a la cual ocurre un deterioro en el ferroeléctrico se conoce como la temperatura de Curie, T_c (Tabla 1.2).

El material es paraeléctrico (es decir no ferroeléctrico) sobre T_c . Las constantes dieléctricas altas todavía ocurren sobre T_c (Figura 1.14), pero ninguna polarización residual es retenida en la ausencia del campo aplicado.

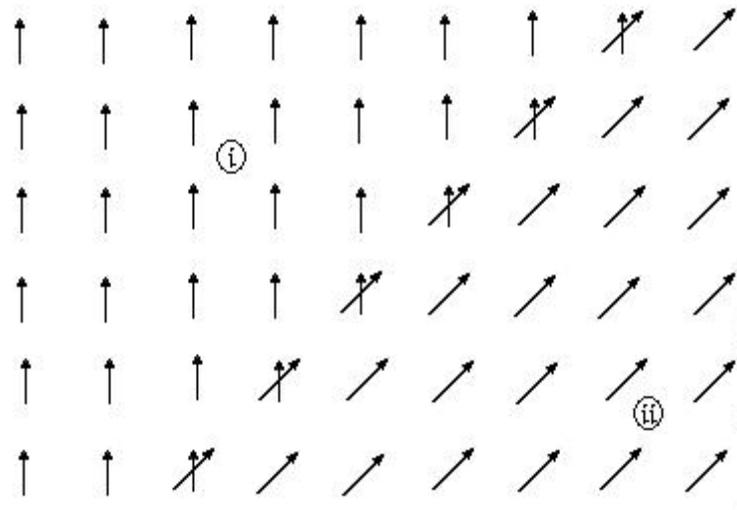


Figura 1.13 Dominios ferroeléctricos separados por la pared o el límite del dominio. [22]

Por arriba de T_c , k es fácilmente obtenida por la Ley de Curie-Weiss [23], $k = C / (T - \theta)$, donde C es la constante de Curie y θ la temperatura de Curie-Weiss. T_c y θ coinciden normalmente, o difieren por sólo unos grados. La transición del ferroeléctrico-paraeléctrico, a T_c , es un ejemplo de una fase de transición orden-desorden.

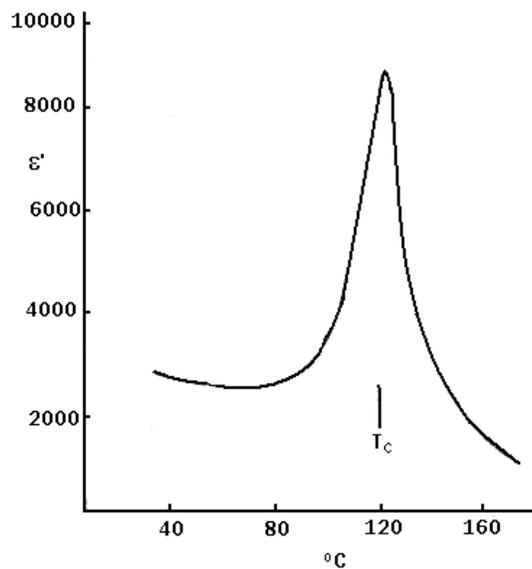


Figura 1.14 Constante dieléctrica del cerámico de titanato de bario [24]

1.3.2 Expansión térmica

La expansión térmica es una propiedad universal de todos los materiales y consiste en una expansión volumétrica (o reducción) del material como función del cambio de temperatura. El coeficiente de expansión lineal es la proporción del cambio en la longitud por grado Celsius. Para los sólidos, este coeficiente es aproximadamente un tercio del valor del coeficiente de expansión volumétrica.

Los coeficientes de expansión térmica pueden variar considerablemente en las composiciones del sistema PZT, dependiendo de la simetría de las fases. Se ilustran en la Figura 1.15 varias proporciones de Zr/Ti. La conducta anómala debajo del punto de Curie es resultado de cambios en la celda unitaria, sobre el punto de Curie las expansiones lineales son regulares y varían de una manera uniforme de un valor de $6.7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ en fase morfotrópica en el límite (53/47) a $8.8 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ para 95/5.

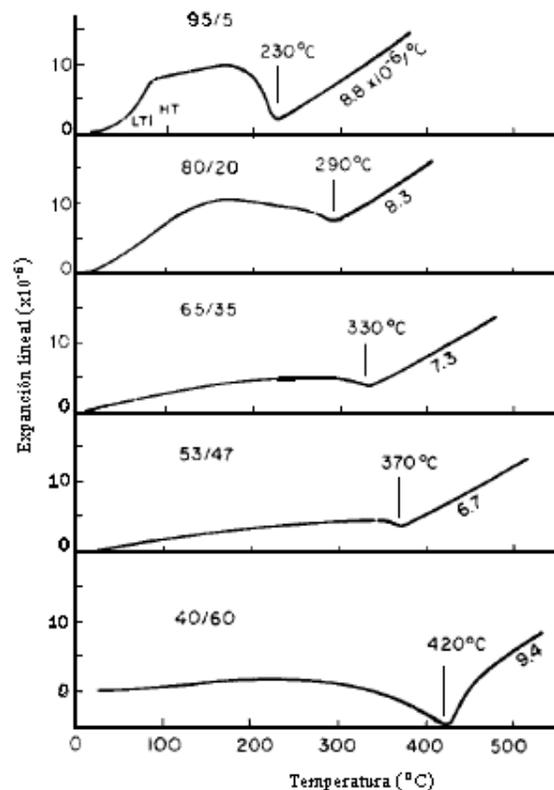


Figura 1.15 Características de la expansión térmica de varias composiciones de PZT con proporciones variables de Zr/Ti. [25]

1.3.3 Propiedades eléctricas

La mayoría de las propiedades de los cerámicos ferroeléctricos (dieléctricos, mecánicos y ópticos) están relacionadas de alguna manera con su respuesta a los estímulos eléctricos, la conducta eléctrica de estos materiales es importante en su aplicación. Los ferroeléctricos en general, se caracteriza por:

- Las constantes dieléctricas altas ($K = 500-4000$);
- La pérdida dieléctrica es relativamente baja (0.1-5%);
- La alta resistividad eléctrica específica ($\sim 10^{11}-10^{13} \text{Wcm}$);
- La pérdida moderada de fuerza dieléctrica 100-120kV/cm en los discos delgados;
- La conducta eléctrica no lineal (curva histéresis);
- Insensibilidad de humedad, acoplamiento electromecánico alto, dureza media, coeficientes piroeléctricos altos, transparencia óptica y coeficientes electroópticos altos.

No todas las propiedades se perfeccionan y comprenden un solo tipo de estructura ferroeléctrica o composición química, si no en una gran variedad de materiales cerámicos. Enumerando las propiedades eléctricas, la distinción es hecha entre tamaños de señales grandes ($>5\text{V/mil}$) y pequeñas ($>1\text{V/mil}$) (la constante dieléctrica es una propiedad de señal pequeña, mientras que la curva de histéresis es una propiedad de señal grande).

1.3.3.1 Propiedades dieléctricas

Las propiedades dieléctricas comprenden un intervalo corto de características de conductividad eléctrica en un material. Las respuestas dieléctricas es el resultado del intervalo de movimiento de los portadores de carga, bajo la influencia de un campo eléctrico. Con el movimiento de las cargas se obtiene un almacenamiento de energía eléctrica y de capacitancia dieléctrica. El primer paso en la conducta dieléctrica es considerar la definición de capacitancia como: la habilidad de los conductores de acumular una carga Q , cuando una diferencia de potencial V es aplicada por ellos.

$$C = Q/V = \frac{\text{coulombs}(C)}{\text{Volts}(V)} = \text{Farad (F)} \quad (1)$$

La capacitancia de un condensador del vacío es determinada por su geometría. Puede mostrarse que la densidad de carga electrostáticas en los platos, Q , es proporcional al área A (m^2) y a la intensidad eléctrica aplicada $E = V/d$, donde d es la distancia entre los platos (m). La constante de proporcionalidad se define como ϵ_0 , la permitividad de espacio libre es igual a $8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2/\text{m}^2$ o F/m .

Así, la capacitancia de un condensador paralelo al plato mostrado en la Figura 1.17 puede ser igual a:

$$Q = qA = \pm \epsilon_0 EA = \epsilon_0 (V/d)A \quad (2)$$

$$C_0 = Q/V = \frac{\epsilon_0 (V/d)A}{V} = \epsilon_0 A/d \quad (3)$$

donde q : carga por unidad de área, d : la separación (m), y A : el área (m^2)

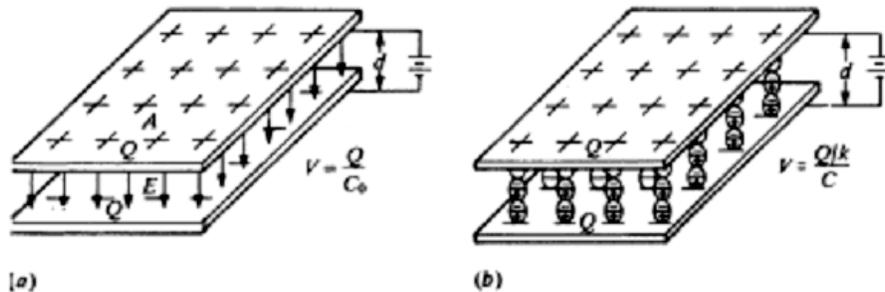


Figura 1.17 Carga sobre un capacitor de plano paralelo con (a) vacío como dieléctrico
(b) materiales dieléctricos entre platos. [27]

Cuando un material es colocado entre los platos la capacitancia aumenta. La constante dieléctrica k se define como la proporción de capacitancia de un condensador o capacitor con un dieléctrico y un vacío entre los platos.

$$k = C/C_0 = \frac{\epsilon A/d}{\epsilon_0 A/d} = \epsilon/\epsilon_0 \quad (4)$$

donde ϵ es la permitividad del material dieléctrico, también en unidades de C^2/m^2 o F/m.

Así la constante dieléctrica de un material es proporcional a la permitividad del material y a la permitividad del espacio libre. Por consiguiente, la constante dieléctrica k también se llama permitividad relativa.

La ecuación (4) muestra que la presencia de un material entre los platos de un condensador aumenta la disposición para almacenar una carga. La razón de esto es el resultado del contenido de las especies cargadas que pueden cambiar de sitio por la respuesta al campo aplicado por el material.

Las cargas desplazadas dentro del material se componen de dipolos con un momento $\mu = Q\delta$ (Cm) donde δ es la distancia de separación entre los dipolos. Los dipolos eléctricos se orientan (Figura 1.16b), con respecto al campo aplicado. El efecto de la orientación es unirse a las cargas de los platos del condensador y así neutralizar parte del campo. La carga que no se neutraliza por los dipolos, se llama carga libre, es igual a Q/k , produciendo un campo eléctrico y un voltaje hacia el exterior, $V = (Q/k)/C_0$. Por consiguiente, el campo externo más pequeño exige mantener la misma carga de la superficie porque algunas cargas se mantienen por la polarización dieléctrica.

Hay cuatro mecanismos primarios de polarización en cerámicos. Cada mecanismo involucra un movimiento de corto alcance de la carga y contribuye a la polarización total del material. Los mecanismos de polarización incluyen: polarización electrónica (P_e), atómica (P_a), dipolar (P_d) e interfacial (P_i). Un esquema del mecanismo de operación de un tipo de polarización se da en dos casos especiales como se muestra en la Figura 1.18.

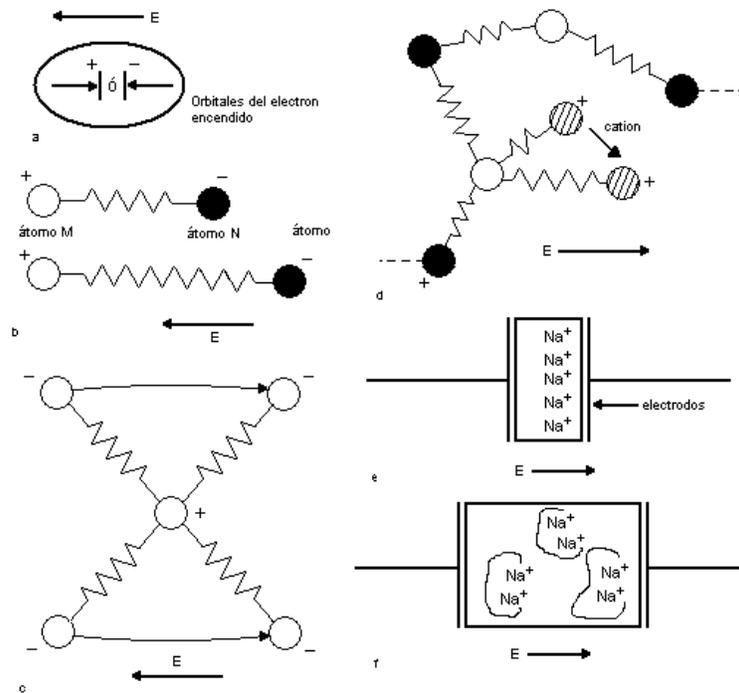


Figura 1.18 Mecanismo de polarización en cerámicos. a) Electrónico, b) Atómico o iónico, c) Dipolos oscilatorios de alta frecuencia, d) cationes de dipolo de baja frecuencia, e) carga del espacio interfacial de polarización a electrodos, f) interfacial de polarización a heterogénea.[28]

La polarización atómica ocurre a frecuencias del intervalo infrarrojo ($10^{12} - 10^{13}$ Hz) (Figura 1.19). Es el desplazamiento de los iones positivos y negativos en un material con respecto a otro, como se muestra en la Figura 1.18b para un enlace de Si-O. Una absorción de resonancia ocurre a una frecuencia característica de la fuerza de enlace entre los iones.

La polarización dipolar, involucra la perturbación del movimiento térmico de dipolos iónicos, produciendo una red de orientación dipolar en dirección al campo aplicado. Los mecanismos se dividen en dos categorías. Primero, pueden girarse moléculas que contienen un momento dipolar permanente contra una fuerza elástica restauradora sobre una posición de equilibrio. Este efecto es importante para líquidos, gases y sólidos polares, como hielo y muchos aisladores plásticos orgánicos.

Segundo, es la conducta dieléctrica a temperatura ambiente. Involucra la rotación de dipolos entre posiciones de equilibrio, dando lugar a la conducta de polarización no lineal. Con valores de constante dieléctrica de 10^4 o más.

La polarización interfacial o carga espacial, ocurre cuando los portadores de carga son impedidos por una barrera física que inhibe la migración de carga. Las cargas se amontonan produciendo una polarización. Cuando un campo es de baja frecuencia, menos de 10^{-3} Hz, una oscilación neta puede producirse entre las barreras separadas (Figura 1.18e), produciendo una capacitancia y una constante dieléctrica muy grande (Figura 1.19).

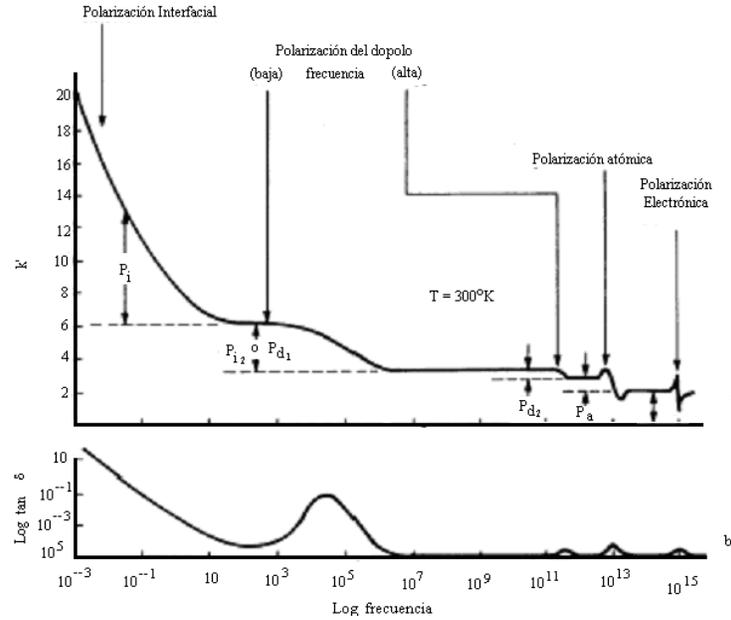


Figura 1.19 Dependencia de la frecuencia del mecanismo de polarización en materiales dieléctricos

- a) contribución de la carga constante (valores representativos de k');
- b) contribución a los ángulos bajos (valores representativos de $\tan \delta$). [29]

Los mecanismos de polarización de dipolos (orientados) y polarización interfacial, influyen en las características del circuito de aisladores de 10^{-3} Hz a 10^9 Hz.

1.3.3. 2 La curva de Histéresis

La curva de histéresis es la medida más importante que puede hacerse en un cerámico ferroeléctrico durante el proceso de caracterizar su conducta eléctrica. De hecho, la polarización interna del material debe estar cambiando en algún campo, menor al deterioro eléctrico, aún así se considera como ferroeléctrico.

Los materiales piezoeléctricos y algunos electroópticos se sujetan rutinariamente a una curva de histéresis parcial cuando se polarizan permanentemente para las aplicaciones de dispositivos.

Las curvas de histéresis entran en todos los tamaños y formas, identifica el material de una manera especial. Aunque los primeros trabajos en el campo de ferroeléctricos, se utilizó como una medida dinámica (60Hz) con un circuito Sawyer-Tower [30] y una lectura osciloscopica, sin embargo, en la actualidad se han realizado con un medida dc ($\sim 1/10$ Hz) que usa una lectura X-Y.

Normalmente se realizan en discos de la muestra térmicamente despolarizado con variantes en el campo eléctrico ($E = V/t$), mientras se reúne una carga (1000 veces la capacitancia de la muestra) en el condensador. Esta carga (voltaje, relaciona la cargar por $Q = CV$) es proporcional a la carga de la muestra, obteniendo plano continuo de polarización como una función del campo eléctrico.

Una curva de histéresis para un cerámico ferroeléctrico se da en la Figura 1.20. Desde que un cerámico es macroscópicamente isotrópico (cristales no orientados), ningún efecto de orientación debe ser evidente en la curva; y debe ser simétrico sobre un punto de origen. Empezando en el punto 0, el campo eléctrico aumenta gradualmente, produciendo cambios pequeños en la polarización. En el dominio ocurre un cambio brusco y un aumento en la polarización que tiene lugar dentro del material. Esta polarización interior (momento dipolar) es equilibrado por un cambio externo limitante que se libera del circuito eléctrico.

Como el campo eléctrico aumenta más allá del punto A hasta $3E_C$, la curva de histéresis se satura a un nivel de polarización que depende de la composición, densidad y tamaño del cristal. Reduciendo el campo eléctrico a cero dejando el material en una condición polarizada al punto C con un valor de polarización remanente P_R . Aumentando el campo a la dirección opuesta primero reducirá la polarización a cero en su E_C , el campo restringido del material, y entonces saturarán en la dirección opuesta del punto D.

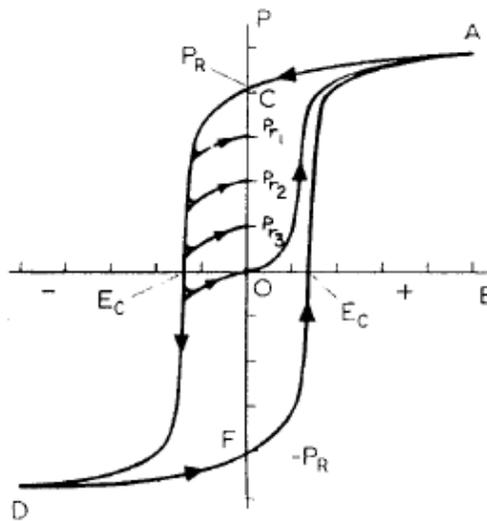


Figura 1.20 Curva de histéresis típica de un cerámico ferroeléctrico (baja E_c) ilustrando características de la curva. [31]

El proceso de reducir el campo a cero en el camino para el punto F es igual a $-P_R$. La curva de histéresis esta completa por el cambio de dirección del campo, aumentando la saturación en la dirección original, y finalmente reduciendo P_R a cero. Los puntos P_{r1} , P_{r2} , y P_{r3} son estados de polarización intermedia obtenidos por polarización parcial.

Varios tipos diferentes de curvas de histéresis son exhibidos por las composiciones en el sistema PLZT, como se muestra en la figura 1.21. Esto incluye:

- 1) un antiferroeléctrico (ortorrómbico) consiste en una región lineal y un campo aplicado,
- 2) un cuadrado (romboédrica) con un campo coercitivo bajo,
- 3) un cuadrado (tetragonal) con un campo coercitivo alto,
- 4) una curva delgada exhibiendo conducta ferroeléctrica del campo aplicado, y
- 5) una curva lineal característica dieléctrica.

Las aplicaciones específicas existen para materiales que poseen curvas de cada uno de éstos tipos.

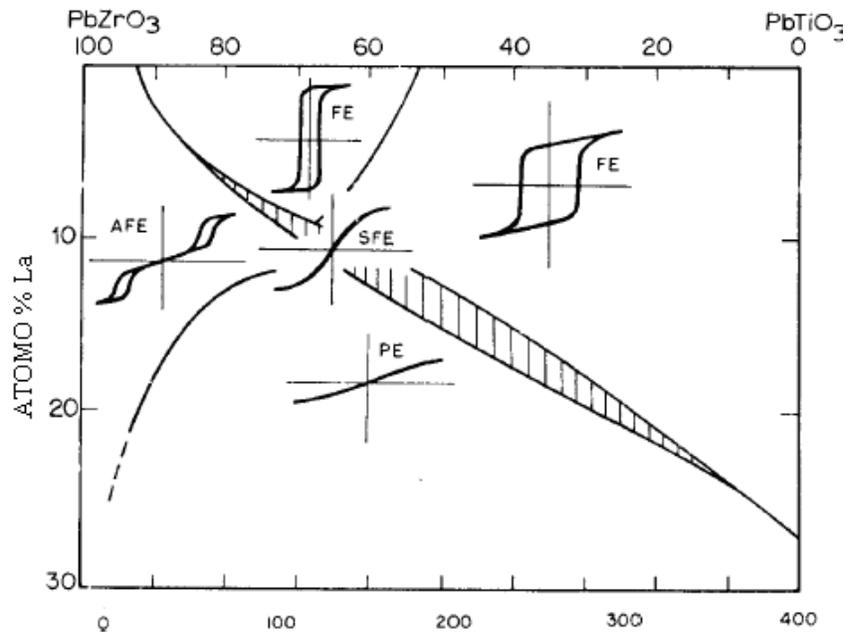


Figura 1.21 Diferentes tipos de curvas de histéresis mostradas por composiciones del sistema PLZT. [32]

1.3.4 Propiedades Piezoeléctricas

Las composiciones seleccionadas dentro del sistema PLZT poseen algunos de los coeficientes de acoplamiento electromecánicos más altos en los materiales cerámicos.

Los máximos valores de k_p y d_{33} son 0.72 y $710 \times 10^{-12} \text{C/N}$ respectivamente. Éstos se encuentran en composiciones localizadas dentro de la región límite de fase que separa los romboédricos y el tetragonal [33]. Éstos pueden resumirse como:

- 1) La existencia de una mezcla de fases al límite,
- 2) un máximo coexistente en la constante dieléctrica al límite,
- 3) máxima polarización de orientación para un campo eléctrico en la región límite, y
- 4) una reorientación del dominio máximo sin deformarse físicamente.

1.3.4.1 Deformaciones Piezoeléctricas

Las deformaciones básicas de un cerámico piezoeléctrico muestran un cambio en las dimensiones físicas como resultado de la aplicación de un campo eléctrico variante en un electrodo y disco polarizado. Es esencial saber la dirección original de la polarización y del campo aplicado (indicado por electrodos) para predecir el movimiento del material.

Una expansión permanente del material ocurre en la dirección del campo eléctrico (dirección polar) inicialmente polarizando; se considera un cambio dimensional como resultado de la influencia del campo eléctrico, es muy importante mantener presente la señal (+ o -) del campo aplicado respecto a la señal del campo polarizado original.

Si la señal del campo aplicado es igual al campo original, la expansión ocurrirá en esa dirección y la reducción ocurrirá en la otra dirección ortogonal; y cuando la señal del campo aplicado es negativa con respecto al campo original, ocurrirán las deformaciones.

Las deformaciones que ocurren en platos o discos se muestran en el Figura 1.2. Las deformaciones son muy exageradas para los propósitos ilustrativos ya que las tensiones reales normalmente son muy pequeñas; (en el orden de $1\mu\text{m}$). En la Figura 1.22 se muestra la expansión o concentración que ocurre en un plato cuando el campo eléctrico es alternadamente positivo o negativo, considerando que las tensiones opuestas (reducción o expansión) tengan lugar simultáneamente en las dimensiones laterales del plato.

Considerando la reducción una cantidad negativa, el coeficiente electromecánico lateral que describe esta acción (d_{31}) es negativo y el coeficiente longitudinal d_{33} es positivo. La acción similar ocurre en un cilindro delgado con electrodos aplicados a las superficies interiores y exteriores. Bajo la influencia de un campo alterno, aumenta y decrece su diámetro así como la longitud.

En el caso del modo radial mostrado en la Figura 1.22b, todas las dimensiones laterales del disco delgado son equivalentes, así el disco se extiende y se acorta en la dirección del espesor mientras se producen cambios radiales.

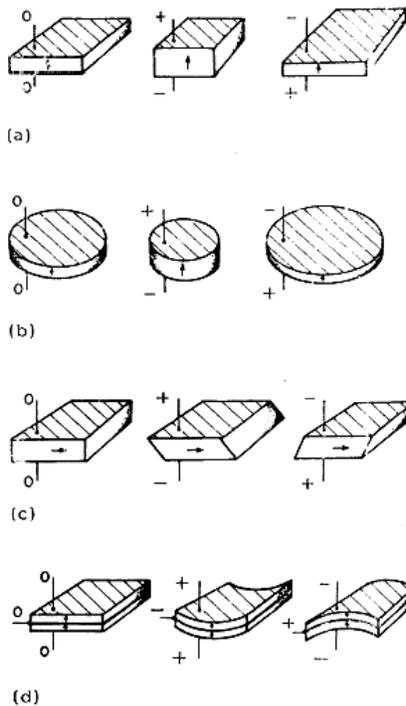


Figura 1.22 Deformación mecánica de polarización, cuando los piezoeléctricos están sometidos a un campo eléctrico: a) espesor y longitud; b) radio; c) espesor cortado; d) encorvado.[34]

Las deformaciones por corte son obtenidas polarizando el material con electrodos temporales en una dirección, quitando y aplicando electrodos permanentes en una dirección ortogonal. La aplicación subsecuente de un campo eléctrico produce un corte, como en la Figura 1.22c.

La acción mostrada en la Figura 1.22d es un caso especial del modo gruesa o larga extensión mostrado el en parte a de la figura. Cuando dos platos son consolidados y activados al mismo tiempo, un plato se acortará (contracción transversa) y el otro se extenderá simultáneamente (expansión transversa), produciendo un doblamiento.

Estas curvas redondas son deseables en ciertas aplicaciones, como altavoces, porque ellos tienen la eficacia de conversión de energía más alta y poseen la capacitancia dieléctrica más grande para una frecuencia resonante.

La conexión eléctrica a la curva puede colocarse de dos maneras, en serie o en paralelo, debido a que el aspa conductiva se intercala entre los platos piezoeléctricos. Esta permite polarizar los platos en la misma dirección (tipo paralelo) o en las direcciones opuestas (tipo serie) y permite la flexibilidad de la señal eléctrica aplicada durante el funcionamiento.

La deformación de la Figura 1.22d es de tipo paralelo, polarizado con los términos positivos y negativos por la superficies del fondo, y como consecuencia es conectado a las dos superficies mayores. Desde el punto de vista de energía, no hay ninguna diferencia entre una curvatura de tipo serie y una de tipo paralelo. [35]

1.3.5 Propiedades electromecánicas

Las propiedades electromecánicas de un piezoeléctrico (ferroeléctrico) son de preocupación básica para el diseñador que planea utilizar estos materiales en una nueva o existente aplicación. Desde que los efectos resultantes produjeron la interacción de las propiedades eléctricas y mecánicas del material específico, una comprensión de estos efectos es esencial para conseguir un diseño con éxito. En general, uno debe estar familiarizado y debe entender los conceptos que rodean este tipo de propiedades [36]:

- 1) los tipos básicos de movimiento físico involucraron en la deformación,
- 2) las acciones del motor-generator,
- 3) resonante y funcionamiento del no resonante, y
- 4) los conceptos del circuito equivalentes del resonador piezoeléctrico.

1.4 Aplicaciones de los óxidos de PZT

Los cerámicos ferroeléctricos tienen varias propiedades que se enuncian en la sección 1.2.3 Propiedades eléctricas, presentes en una gran variedad de aplicaciones.

Aunque las propiedades no siempre se combinan para producir un efecto óptimo, uno puede ver que el número de propiedades mantiene la posibilidad de realizar nuevas aplicaciones. Esto es particularmente cierto cuando se consideran las propiedades interactivas de la conducta electromecánica (piezoeléctrica) que relaciona propiedades mecánicas y eléctricas, y los electroópticos que relacionan las propiedades eléctricas y ópticas [37].

La aplicación principal de los materiales ferroeléctricos son los condensadores. Porque tienen una permitividad alta (k), en el intervalo de 10^2 a 10^4 , que pueden usarse en la construcción de grandes condensadores. En la mayoría de los materiales no metálicos, la resistividad eléctrica disminuye cuando la temperatura aumenta, es decir la resistividad tiene un coeficiente de temperatura negativo. Sin embargo, algunos ferroeléctricos, muestran un aumento anómalo en la resistencia cuando se acerca a la temperatura de transición ferroeléctrica-paraeléctrica.

Se usan cristales piroeléctricos principalmente en los detectores de radiación infrarroja. Pueden hacerse sensibles espectralmente cubriendo la superficie del cristal con un material absorbente apropiado. Para detectores, es preferente maximizar el radio π/k , que en los materiales ferroeléctricos de constante dieléctrica alta no es conveniente. El mejor material detector encontrado es el sulfato de triglicina.

Se usan cristales piezoeléctricos como transductores para convertir energía mecánica a energía eléctrica, y viceversa. Las aplicaciones son diversas, por ejemplo los micrófonos, audífonos, altavoces, fusibles, sistemas de ignición y encendedores de cigarrillos, generadores de sonido y limpiadores ultrasónicos. Se usan dispositivos complejos en transformadores, filtros y osciladores. La mayoría de estas aplicaciones usan cerámicas PZT, cuarzo, sal de Rochelle o $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Los piezoeléctricos se han convertido en el material preferido para la gran variedad de dispositivos electromecánicos. Estas aplicaciones incluyen:

1. La alta intensidad de fuentes sónicas y ultrasónicas, usados en proyectores de sonido, ultrasónico, soldadura y humedecedores.
2. La baja intensidad de las fuentes sónicas, como transductores, instrumentación de evaluación no destructiva y médica.
3. Los generadores de pulso de alto-voltaje para los mecanismos de varios tipos de encendido, incluyendo los utilizados para encender los fusibles para los explosivos.
4. Los sensores de varios tipos, como los hidrofones, micrófonos y acelerómetros,
5. Los dispositivos no transductores, como filtros electromecánicos y transformadores de voltaje.
6. Los dispositivos para el buen control de movimiento.

Otras aplicaciones de los materiales ferroeléctricos son: memorias de acceso dinámicos, condensadores de película delgada, sensores piroeléctricos, guía de ondas ópticas, memorias ópticas, moduladores espaciales. Todas las aplicaciones de estos materiales son no volátiles.

Capítulo 2 *Método de síntesis y caracterización*

2.1 Sol – gel

Actualmente se sintetizan materiales cerámicos vía reacción directa, en estado sólido, de una mezcla de polvos. Para que la reacción proceda en proporción razonable, es necesaria la movilidad de reactantes y de la superficie de contacto entre las partículas. Las proporciones de estos procesos son reforzadas por la temperatura y el tamaño de partícula. Los factores termodinámicos y cinéticos son importantes en la fabricación de materiales en polvo. Las fases metaestables son difíciles de obtener. Las reacciones no permiten controlar el tamaño y la morfología de las partículas sólidas. Normalmente se llega a partículas con diámetro mayor a 10^3nm .

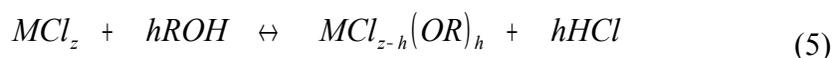
El proceso sol-gel involucra hidrólisis y condensación de alcóxidos de metal $M(OR)_z$. Estos forman una red de óxidos de hidruros. La descomposición térmica produce una mezcla de óxidos metálicos mixtos finos y divididos. Los productos se pueden formar a bajas o altas temperaturas.

La química húmeda se ha usado durante mucho tiempo para la preparación de óxidos en polvo. La primera síntesis de sílice a partir del alcóxido de silicio se describió hace más de un siglo por Ebelmen[38]. Exhibe muchas ventajas para la producción de fases metaestable o polvos monodispersos.

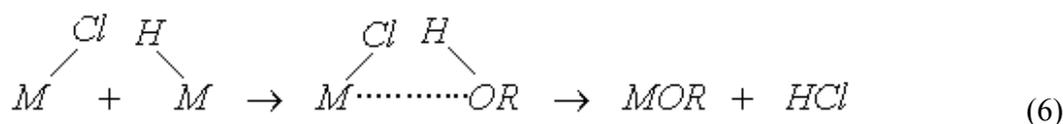
Los materiales híbridos orgánicos e inorgánicos han sido hechos vía sol-gel. Estos abren un amplio trecho de posibilidades y han llevado al desarrollo de nuevos campos en la ciencia de los materiales como sol-gel y compuestos moleculares. Los precursores poliméricos fueron propuestos por Yajima [39] para la producción de fibras de SiC. En el proceso se obtienen cerámicos no óxidos, como el nitruro de silicio y de boro.

2.1.1 Síntesis de alcóxidos Metálicos

La síntesis sol-gel de óxidos está basado en la hidrólisis y condensación de alcóxidos metálicos $M(OR)_Z$ donde M es un metal con su estado de oxidación Z , y R un grupo alquilo (R : CH_3 , C_2H_5 ,...). Normalmente se sintetizan vía reacción de cloruros de metal con alcohol, pero debido a la alta reactividad de los alcóxidos hacia la hidrólisis, se requieren condiciones completamente anhidras para la preparación exitosa de alcóxidos metálicos [40]. Cuando los cloruros se mezclan con los alcoholes alifáticos ocurre una reacción exotérmica:



Tal reacción llamada salvólisis o alcoholisis, es descrita como una sustitución nucleofílica. El proceso se comienza por la solvatación que debilita el enlace O-H, seguido por la desprotonación de la molécula de ROH. Así se obtienen cloroalcóxidos y alcóxidos $M(OR)_Z$:



El protón es asociado con un grupo Cl^- saliente, y la estabilidad de los cloruros metálicos en las soluciones alcohólicas dependen principalmente de la polaridad del enlace $M-Cl$. La magnitud de las reacciones de alcoholisis depende de la electronegatividad del metal y el efecto estérico del grupo alcóxido. En el caso de elementos menos electronegativos, el cloruro metálico no se disocia. Sólo aparecen especies solvatadas y pueden ser recristalizados por la solución.

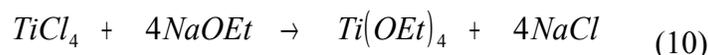
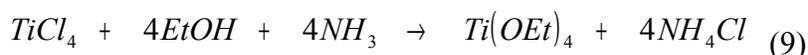
Para los elementos más electronegativos como el boro, silicio o fósforo, la alcoholisis se produce. Esta reacción se usa para la preparación industrial de alcóxidos de silicio como el tetraetilortosilicato (TEOS) o tetrametilortosilicato (TMOS).



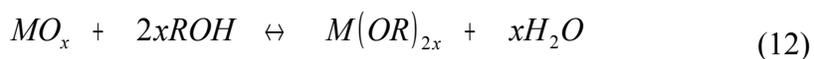
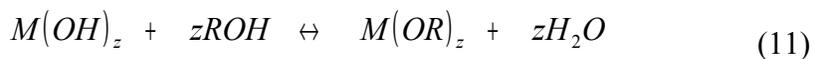
El efecto estérico de grupos voluminosos alcóxidos puede prevenir la formación de alcóxidos metálicos. La reacción de SiCl_4 con alcoholes primarios y secundarios dan alcóxidos, considerando que con los alcoholes terciarios, se forman ácido ortosilísico y cloruros de alquilo casi cuantitativamente:



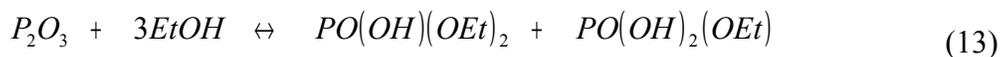
La reactividad de los cloruros con alcohol hace disminuir la electronegatividad del metal. Los cloruros de metales de transición sufren sólo alcoholisis parcial, formando cloroalcóxidos $\text{MCl}_{z-h}(\text{OR})_h$. La reacción se realiza como en la ecuación (9). Por consiguiente, la reacción tiene que ser manejada agregando una base como amoníaco, piridina o alcóxido de sodio estos precipitan la solución y puede eliminarse por filtración:



La reacción de cloruro con alcohol no es la única manera de sintetizar alcóxidos. Otros compuestos inorgánicos pueden usarse como precursores para la síntesis de alcóxidos metálicos. Los óxidos e hidróxidos de los no metales y la alta valencia de los iones metálicos como B^{III} , Ge^{IV} , P^{V} , o V^{V} se comportan como el oxiácido y reaccionan con alcohol para formar esteres y agua:



El agua tiene que ser eliminada al agregar los solventes orgánicos como el benceno que forma azeótropos con agua. Estos azeótropos se eliminan progresivamente por la destilación del solvente.



La reacción se ha realizado en un solvente como el benceno. El agua es eliminada y el alcóxido se purifica por destilación a presión reducida. Metales alcalinos y alcalinotérreos son oxidados directamente por el alcohol:



Esta reacción puede usarse para sintetizar alcóxidos directamente en la solución del precursor.

2.1.2 Estructura molecular de alcóxidos metálicos

La oxidación del estado Z de iones metálicos es a menudo más pequeño que su número de coordinación N en los compuestos óxidos. Por consiguiente, más alcóxidos metálicos no son saturados y la expansión de coordinación es una tendencia general de los alcóxidos metálicos $M(OR)_Z$. Con carga positiva los átomos de metal M tienden a aumentar su número de coordinación usando orbitales libres para aceptar electrones de ligandos nucleofílicos, mientras se forman oligómeros o solvatos.

Oligomerización. La estructura electrónica de orbitales moleculares son ocupados por grupos $OR\cdots \sigma^2, \pi^4$ (donde el π orbital no es enlazado). Los grupos alcóxidos se comportan como donadores σ y π , mientras se forma un puente (Figura 2.1). La expansión de coordinación y la formación de puentes OR ocurren vía adición nucleofílica de otras moléculas no polares. Los alcóxidos metálicos exhiben estructuras moleculares oligoméricas $[M(OR)_Z]_n$. Como regla general, los alcóxidos metálicos adoptan la unidad estructural más pequeña con el número de coordinación más alto. Una mezcla de oligómeros depende de la concentración, temperatura, naturaleza del solvente, estado de oxidación y el efecto estérico de grupos alcóxidos.

El grado de oligomerización aumenta con el tamaño, con su carácter electropositivo y con la diferencia de $N-Z$ del átomo. Esto disminuye cuando la electronegatividad aumenta. Algunos datos del grado de polimerización son reportados en la Tabla 2.1.

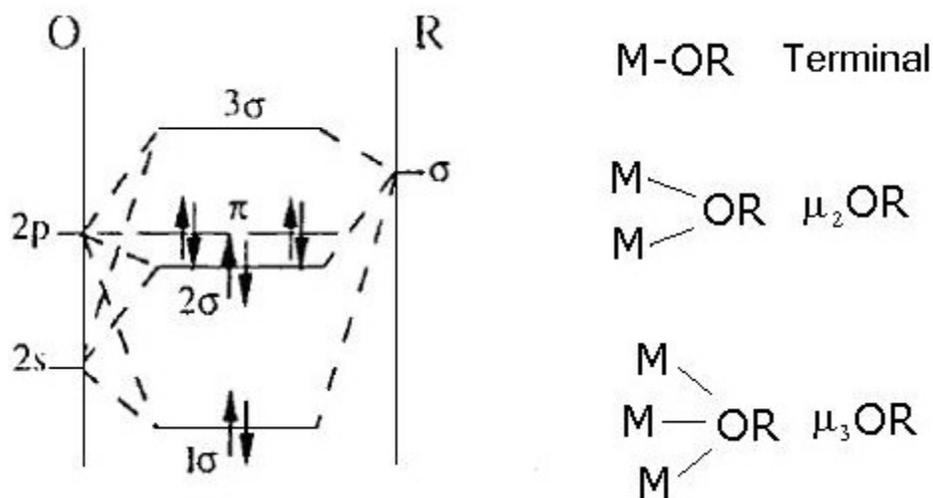


Figura 2.1 Orbitales moleculares y estructura electrónica del radical OR. [41]

Tabla 2.1 El grado de oligomerización n de alcóxidos metálicos [42]

	Alcóxido			
	Si(OEt) ₄	Ti(OEt) ₄	Zr(OEt) ₄	Th(OEt) ₄
N	4	6	8	8
N - Z	0	2	4	4
N	1	2.9	3.6	6

La mayoría de los alcóxidos monovalentes (Li^+ , Na^+ , K^+) y bivalente (Cu^{2+} , Zn^{2+}) dan derivado poliméricos insolubles. Son solubles los alcóxidos de baja valencia y pueden ser sintetizados reemplazando el alcóxido simple con grupo OR por los ligandos polidentados como 2-metoxietanol. Este solvente se usa para prevenir la polimerización y obtener precursores moleculares solubles, sobre todo cationes metálicos de baja valencia. Estos precursores se han utilizado para la síntesis sol-gel de cerámicos como los superconductores de alta T_c ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$).

Solvatación. Los alcóxidos metálicos no son miscibles en agua y tienen que ser disueltos en un solvente para llevar a cabo la hidrólisis. La expansión de coordinación podría ocurrir vía solvatación. La formación de un solvato se observa a menudo cuando se disuelven los alcóxidos en alcohol. La estabilidad de tales solvatos aumenta con el tamaño y disminuye con la electronegatividad del metal.

A pesar de su estabilidad termodinámica, el enlace M–OR es muy reactivo. Las reacciones de intercambio de alcohol ocurren cuando se disuelven los alcóxidos. Esta reacción forma alcóxidos mixtos. La opción del solvente es un parámetro importante para el control cinético de la hidrólisis y de las reacciones de condensación. Los oligómeros tienen un número de coordinación alto que es mucho menos reactivo que los alcóxidos monoméricos.

Oxoalcóxidos. La condensación de alcóxidos metálicos puede producirse vía eliminación de éter entre dos grupos alcóxidos, principalmente para la formación de oxo-puentes:

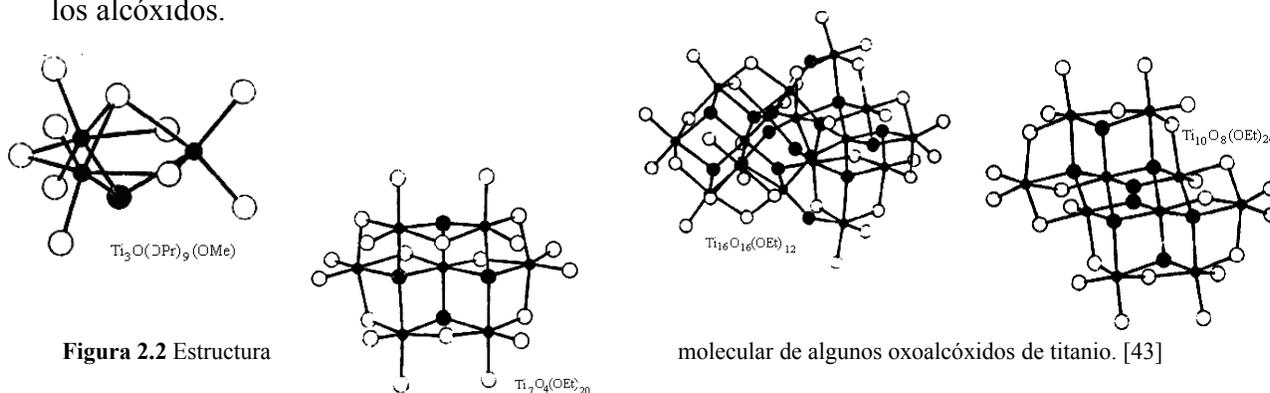


Tal reacción requiere más energía de activación que la formación de puentes -OR. Esto puede ocurrir al calentarse formando complejos oxo durante la purificación de alcóxidos vía destilación. La condensación vía eliminación de éter es favorecida por el tamaño del ligando y su facultad de exhibir el número de coordinación más alto, permitiendo la formación de oligómeros más compactos (Figura 2.2).

Los oxoalcóxidos también pueden sintetizarse a partir de cloruros de metal o carboxilados:

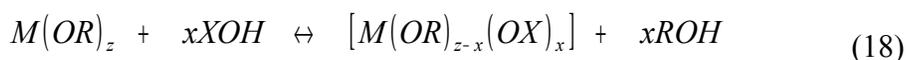


El puente oxo es bastante fuerte y los oxoalcóxidos son más estables y menos reactivos que los alcóxidos.



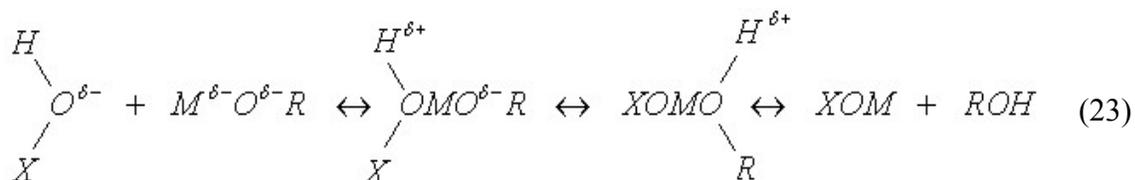
2.1.3 Hidrólisis y Condensación de alcóxidos metálicos

Las reacciones de oligomerización no llevan a la formación de polímeros grandes o fases sólidas. Esto se debe al efecto estérico del grupo alcóxido. Las reacciones de condensación tienen que iniciar con grupos pequeños y reactivos, el sol-gel esta basado en la hidrólisis y condensación de alcóxidos. Estas reacciones nucleofílicas pueden describirse como la sustitución de ligandos alcóxidos por especies hidroxiladas (XOH) como:



donde X representa el hidrógeno (hidrólisis), un átomo de metal M (condensación), o un ligando orgánico o inorgánico (complejación).

Estas reacciones siguen un mecanismo de S_N2 asociativo:



El primer paso de estas reacciones es la adición nucleofílica del grupo OH⁻ hacia el átomo de metal M⁺, llevando a un aumento del número de coordinación del metal en el estado de transición. El protón cargado se transfiere hacia un grupo alcóxido y el ligando ROH protonado está distante.

La reactividad de los alcóxidos metálicos con la hidrólisis y la condensación dependen de la electronegatividad del metal y su facultad de aumentar de número de coordinación (Tabla 2.2). Los alcóxidos de silicio no son reactivos, mientras que los alcóxidos de titanio son muy sensibles a la humedad. El tiempo de gelación de los alcóxidos de silicio se lleva a cabo durante días, mientras que los alcóxidos de titanio forman geles dentro de unos segundos.

La sensibilidad de los alcóxidos metálicos hacia la hidrólisis y la condensación depende del efecto estérico de los grupos alcóxidos. Su tamaño decrece cuando aumenta el grupo OR, como se muestra en Tabla 2.3 para los alcóxidos de silicio. La elección del solvente es muy importante para la síntesis sol-gel de óxidos metálicos. Incluso con un precursor dado, depende del solvente el producto a obtener. El área de la superficie específica del gel de sílice preparado de $\text{Si}(\text{OMe})_4$ y calentado a 600°C , aumenta de 170 a $300 \text{ m}^2/\text{g}$ y el diámetro del poro disminuye de 36 a 29 \AA cuando EtOH se usa como un solvente en lugar de MeOH. Esto es debido a las reacciones de intercambio de alcohol.

Tabla 2.2 Las velocidades de los alcóxidos están en función de la electronegatividad χ , radio iónico r , y el número máximo de coordinación N del metal. [44]

Alcóxido	X_M	$r(\text{\AA})$	N	Velocidad de hidrólisis
$\text{Si}(\text{O-i-Pr})_4$	1.74	0.4	4	Lenta
$\text{Ti}(\text{O-i-Pr})_4$	1.32	0.64	6	Rápida
$\text{Sn}(\text{O-i-Pr})_4$	1.89	0.69	6	Rápida
$\text{PO}(\text{O-i-Pr})_3$	2.11	0.34	4	No hidrólisis
$\text{VO}(\text{O-i-Pr})_3$	1.56	0.59	6	Rápida

Tabla 2.3 tiempo de gelación de algunos precursores [45]

Alcóxido	Tiempo de gelación (h)
$\text{Si}(\text{OMe})_4$	44
$\text{Si}(\text{OEt})_4$	242
$\text{Si}(\text{OBu})_4$	550

La velocidad de hidrólisis y condensación también depende de la estructura molecular del alcóxido. En el caso de titanio, los precursores del monómero $\text{Ti}(\text{OPr}^i)_4$, donde el Ti tiene un número de coordinación cuatro, reacciona muy rápidamente con el agua, llevando a la precipitación desenfrenada de TiO_2 . La reacción es muy lenta con los precursores del oligómero $[\text{Ti}(\text{OEt})_4]_n$ donde Ti tiene un número de coordinación más alto.

La formación de especies condensadas depende de la proporción de la hidrólisis:

1. El grupo molecular es formado cuando una cantidad muy pequeña de agua se usa ($h < 1$). La condensación es regulada por la formación de los puentes -OR y -oxo. Los oxoalcóxidos moleculares se obtienen vía hidrólisis controlada de $Ti(OEt)_4$. Estos compuestos se han caracterizado por la difracción de la rayos X.
2. Para las proporciones de hidrólisis ($h \gg 10$), todos los grupos alcóxidos son removidos y forman una red de óxido. La constante dieléctrica alta del medio acuoso lleva a la disociación del ácido o base de la superficie de los grupos OH, y el resultado de los geles son muy similares a los obtenidos de la solución acuosa.
3. Entre los extremos, los grupos alcóxidos no son completamente hidrolizados. Estos permanecen en la red del óxido que da lugar a los oxopolímeros. Las cuales no permiten la formación de películas delgadas. Los grupos orgánicos son removidos en la calcinación alrededor de $300^\circ C$ y se obtiene finalmente una película delgada de óxido transparente.

2.1.4 Condensación Controlada

La gelación toma varios días cuando se agrega agua a una solución alcohólica de $Si(OR)_4$. Por consiguiente, la velocidad de la hidrólisis y condensación de alcóxidos de silicio mejoran por catálisis de ácido o base (Tabla 2.4).

Tabla 2.4 Tiempo de gelación Tg de una solución de $Si(OEt)_4/EtOH(0.5M)$ [46]

Catálisis	pH inicial	Tg (h)
No catálisis	5	1000
HF	1.9	12
HCl	0.05	92
HNO ₃	0.05	100
AcOH	3.7	72
NH ₃	9.9	107

Los ácidos cargados negativamente, ligandos de alcóxidos y el aumento de la reacción cinética produce mejoras en los grupos y elimina el requisito para el traslado de protones en el estado de transición.

La catálisis básica proporciona mejoras nucleofílicas a los grupos OH para la hidrólisis. Favorece la condensación, se dirige hacia las unidades centrales de las especies oligoméricas en lugar del grupo final, llevando a las especies a tener ramificaciones. En la gelación, se forman especies compactas, dando lugar a coloides esféricos densos o geles porosos (con diámetro del poro de 5 a 10 nm).

La catálisis ácida es muy buena para aumentar la velocidad de hidrólisis y de condensación. Sin embargo, en concentraciones altas, es inverso: se comportan como inhibidores de la condensación. El precipitado formado una mezcla de agua y n-BuOH, en presencia de HCl.

La modificación química de precursores alcóxidos se da por la expansión de coordinación. Estos reactivos deben manejarse en una atmósfera seca; por otra parte, la hidrólisis ocurriría. Por consiguiente, su reactividad química tiene que ser disminuida para evitar la precipitación. Esto puede realizarse vía modificación química del precursor molecular (complejación).

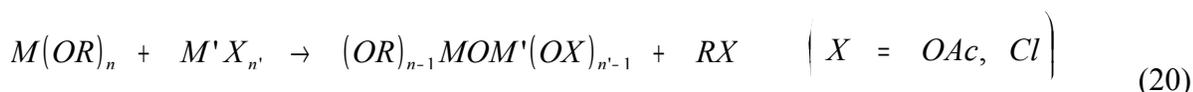
2.1.5 Síntesis Sol-gel de Óxidos Mixtos

Los cerámicos avanzados son sistemas multicomponentes que tienen dos o más tipos de cationes. Por eso es necesario preparar gel de alta homogeneidad donde los cationes estén uniformemente distribuidos a escala atómica a través de los puentes de M-O-M'. Un problema en la formación de geles homogéneos es la desigualdad en la velocidad de hidrólisis y condensación. Esto puede resultar que no exista homogeneidad química en una indeseable fase cristalina.

Se realiza la prehidrólisis parcial de precursores menos reactivos, para minorizar el problema, igualando las proporciones de hidrólisis por modificación química con ligandos y la síntesis de alcóxidos heterometálicos.

Alcóxidos Heterometálicos. La formación de especies oligoméricas vía adición nucleofílica de moléculas de alcóxidos puede observarse cuando dos diferentes alcóxidos son mezclados. Los alcóxidos bimetálicos, se obtienen al calentar una mezcla de dos alcóxidos, sobre todo cuando los átomos metálicos tienen gran diferencia en la electronegatividad. La fuerza para la formación de alcóxidos bimetálicos involucra una reacción de Lewis ácido-base cuando los metales de electronegatividades diferentes están involucrados.

Por consiguiente, más alcóxidos bimetálico se forman con metales alcalinotérreos. Se sintetizan vía reacción de haluros o acetatos, llevando a la formación de esteres en lugar de éteres:



Los alcóxidos heterometálicos son más solubles que sus alcóxidos, es una propiedad que puede usarse para la formación del sol-gel de alcóxidos no solubles. Pueden describirse como precursor moleculares para la síntesis de óxidos. Estos proporcionan homogeneidad a nivel molecular y pueden superar las desigualdades en las proporciones de hidrólisis. Su ventaja es formar especies heterometálicas en solución con puentes M-O-M', permitiendo la síntesis a baja temperatura de materiales multicomponentes. El BaTiO₃, generalmente se sintetiza calcinándose una mezcla de BaCO₃ y TiO₂ entre 1000 y 1200° C.

La fase perovskita de BaTiO₃ cuando es sintetizada vía sol-gel, se forma a 600°C cuando Ti(OPrⁱ)₄ y Ba(OPrⁱ)₂ se usan como precursores. Esta temperatura de cristalización disminuye a 50° C cuando la mezcla de alcóxidos se hidrólisis previamente. Esto se da en la formación de oxoalcóxidos bimetálicos como [BaTiO(o-i-Pr)₄(i-PrOH)]₄, caracterizados por la difracción de rayos-X (Figura 2.3).

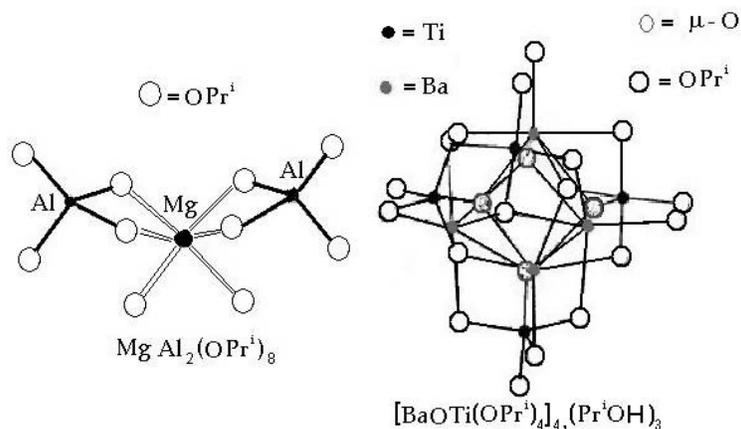


Figura 2.3 Estructura molecular de algunos alcóxidos heterometálicos. [47]

La importancia tecnológica del PZT ha estimulado el desarrollo de métodos para su síntesis. El método básico es la reacción en estado sólido, que se refiere a la composición química deseada, mientras se trituran hasta llegar a un polvo fino. Sin embargo se recogen impurezas durante la trituration y el tamaño de partícula no es uniforme.

2.2 Difracción de rayos X

Los rayos X son radiación electromagnética de longitudes de onda $\sim 1 \text{ \AA}$ (10^{-10} m). Estos ocurren en la parte del espectro electromagnético entre los rayos γ y ultravioleta. Los rayos X son producidos cuando partículas cargadas de alta energía, por ejemplo, electrones acelerados de 30000V, chocan con la materia. El espectro de rayos X es producido por dos componentes, un espectro de longitud de onda ancha conocido como “radiación blanca” y un número de mezclas, o longitud de onda monocromáticas. Los electrones se desaceleran o son detenidos por colisión y algunos de baja energía son convertidos en radiación electromagnética.

Por la analogía con la difracción de luz por un enrejado óptico, los cristales con su estructura deben ser capaz de difractar la radiación que tiene una longitud de onda similar a la separación interatómica, $\sim 1 \text{ \AA}$. Usan tres tipos de radiación para el estudio de la difracción de un cristal: rayos X, electrones y neutrones.

La longitud de onda de rayos X comúnmente empleada es de $K\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$, emitida por cobre. Cuando los cristales son difractados por rayos X, los átomos o iones actúan como fuente secundaria y esparcen los rayos X; el enrejado óptico, son las líneas administradas en la superficie del cristal que originan el esparcimiento. Se han usado dos acercamientos para tratar la difracción de cristales. Estos son: las ecuaciones de Laue y la ley de Bragg.

2.2.1 Las ecuaciones de Laue

La difracción de un cristal hipotéticamente unidimensional, constituye una fila de átomos, puede tratarse de la misma manera como la difracción de luz en un enrejado óptico. En la ecuación se obtiene la relación de separación, a , de los átomos en fila, la longitud de onda de rayos X, λ , y el ángulo de difracción, ϕ ;

$$a \sin \phi = n\lambda \quad (21)$$

Un cristal real es de arreglo tridimensional de átomos esto se puede escribir en tres ecuaciones de Laue:

$$a_1 \sin \phi_1 = n\lambda \quad a_2 \sin \phi_2 = n\lambda \quad a_3 \sin \phi_3 = n\lambda$$

Las ecuaciones corresponden a cada uno de los tres vértices cristalográficos necesarios para representar el arreglo atómico del cristal. Las ecuaciones de Laue proporcionan una rigurosa manera de describir la difracción correcta de cristales. La desventaja es que el tratamiento es complicado. La teoría alternativa de difracción, basado en la ley de Bragg, es más simple y se usa universalmente en la química del estado sólido.

2.2.2 La ley de Bragg

Algunos rayos X se reflejan fuera de un plano con un ángulo de reflexión igual al ángulo de incidencia, pero el resto se transmite para ser reflejado teniendo éxito.

La derivación de la ley de Bragg se muestra en la Figura 2.5. Esta refleja dos haces de rayos X, 1 y 2, de los planos adyacentes, A y B, dentro del cristal, se sabe las condiciones de los haces reflejados 1' y 2' en la fase. La distancia perpendicular entre los pares de planos adyacentes, d , y el ángulo de incidencia, o ángulo Bragg, θ , se relaciona a la distancia xy , llegando a la ley de Bragg, donde n es el orden de la difracción:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (22)$$

Cuando la ley de Bragg es satisfactoria, los haces reflejados en la fase interfieren constructivamente. A los ángulos de incidencia, los haces reflejados están fuera de fase y la interferencia es destructiva y ocurre una cancelación. La ley de Bragg impone una condición en los ángulos donde ocurre la reflexión (Figura 2.5). Si el ángulo incidente es incorrecto por más de unas décimas de grado, la cancelación de los haces reflejados están completos.

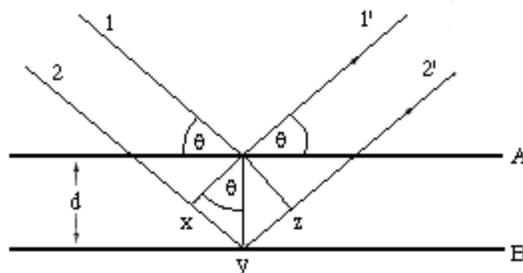


Figura 2.5 Derivación de la ley de Bragg para difracción de rayos X. [48]

Las estructuras de los cristales, pueden enviarse a una reja tridimensional y la unidad se repite, se encuentra la celda unitaria. La reja puede dividirse en juegos de planos en varias orientaciones y estos se consideran la derivación de la ley de Bragg. En algunos casos, en la estructura de un cristal simple, los planos corresponden a las capas de átomos.

Es conocida la difracción como resultado de la interacción entre los rayos X y los átomos. Los átomos no reflejan rayos X pero los esparcen o difractan en todas direcciones. No obstante, el tratamiento es derivando la ley de Bragg que da la misma respuesta que se obtiene por un tratamiento matemático.

2.2.3 Difracción de rayos X experimental

La difracción de rayos X requiere una fuente, la Figura 2.6, muestra un detector de rayos X difractados. Existen tres variables que rigen las diferentes técnicas:

- (a) La radiación - monocromática o de variable, λ ;
- (b) La muestra - el monocristal, polvo o un pedazo sólido;
- (c) El detector - contador de radiación o película fotográfica.

Esto se resume para las técnicas más importantes en la Tabla 2.5 con la excepción del método de Laue (exclusivo para metalurgia), la radiación monocromática se usa siempre.

Tabla 2.5 Las diferentes técnicas de difracción de rayos-X. [50]

<i>Longitud de onda</i>	<i>Muestra</i>	<i>Detector</i>	<i>Método</i>
Mezcla	Polvo	Contador	Difractómetro
		Membrana	Debye-Scherrer Guinier (Focusing)
Variable	Monocristal	Membrana	Rotación Weissenberg Burger
		Contador	Difractómetro automático
	Sólido	Película	Laue

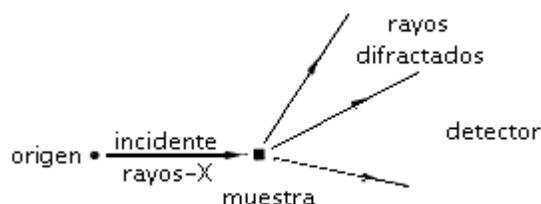


Figura 2.6 El experimento de difracción de Radiografía. [49]

2.3 Tamaño de partícula

Cuando el tamaño de los cristales individuales están aproximadamente a 100nm, el término que se usa es "tamaño de partícula". Cristales de este tamaño, presentan un ensanchamiento que se encuentra cerca del rango de Debye, la magnitud del ensanchamiento es dado por:

$$B = \frac{0.9\lambda}{t \cos\theta} \quad (23)$$

donde B es el ancho del pico de la difracción midiendo a la mitad de su intensidad máxima (radianes) y t = diámetro de partícula [51].

Todos los picos de la difracción tienen una medida de anchura, incluso cuando el tamaño de cristal excede 100nm, debido al tamaño de la muestra y anchura de la fuente de rayos X (difractómetro). La anchura B en la ecuación (23) se refiere al ensanchamiento, debido al efecto del tamaño partícula exclusivamente. En otros términos, B tiene como valor cero cuando el tamaño de la partícula excede los 100nm.

El problema principal para conocer el tamaño de partícula a partir de las anchuras de la línea es determinar B de la anchura del pico. El de Scherrer-Warren es el más simple. El cristal desconocido se mezcla con un estándar que tiene un tamaño de la partícula mayor de 100nm, y cuando se produce una línea de difracción esa del desconocido se usa en la determinación.

Una difracción modelo es la hecha en una cámara de Debye o en un difractómetro. Este modelo contendrá los picos estándar y ancho de las líneas del desconocido. Esto permite a B_S ser la medida de anchura, a la intensidad del medio máximo, de la línea del estándar. Entonces B se da, no simplemente por la diferencia entre B_M y B_S , se da por la ecuación:

$$B^2 = B_M^2 - B_S^2 \quad (24)$$

Una vez que B se ha obtenido de la ecuación (24), puede insertarse en la ecuación (23) para obtener el tamaño de la partícula. Hay otros métodos para encontrar B de B_M ; comparado con el método de Sherrer-Warren, estos son más exactos y considerablemente más complicados.

Las dificultades experimentales involucradas en la medición del tamaño de partícula es el aumento del ensanchamiento del pico con el tamaño de partícula. Las medidas están en el intervalo de 0-50nm. Con el difractómetro, el máximo tiene que ser 200nm. Se requiere un trabajo cuidadoso y parte de la reflexión de los picos son empleados, desde la aparición del pico del tamaño de partícula más grande, ecuación (23).

El ancho del pico es calculado por el tamaño de partícula en lugar del tamaño de cristales individuales en un agregado sólido. Para determinar el tamaño de grano fino individual se ha aplicado la ecuación (23) a los picos de la difracción de metales. Tales determinaciones nunca son fiables, sin embargo, los granos individuales no son uniformes, esta condición también puede ensanchar los picos de la difracción.

2.4 Microscopia electrónica

Una amplia variedad de técnicas espectroscópicas, microscópicas y otras pueden usarse para obtener la información sobre la identidad, la estructura y las propiedades de sólidos.

2.4.1 Técnicas microscópicas

El primer paso para examinar un sólido, es tener la definición de amplificación. Esto involucra el microscopio polarizado. Los materiales que visualmente parecen ser similares, como polvos finos, puede ser diferentes en el microscopio. Así, los cristales tienen una morfología y propiedades ópticas diferentes, como en el plano polarizado, es muy distinto.

Los tipos de microscopio se dividen en dos grupos: ópticos y electrónicos. Con los ópticos, se pueden observar partículas de unos cuantos micrómetros ($1\mu\text{m} = 10^3\text{nm}$). El límite inferior se alcanza a la longitud de onda de luz visible, 400 a 700nm. Ambas técnicas usan dos tipos de instrumento de transmisión (el paso de electrones a través de la muestra) o de reflexión (electrones que se reflejan fuera de la superficie de la muestra). [52]

El microscopio polarizando es un instrumento de transmisión. Es utilizado por geólogos y mineralogistas, también puede ser utilizado en la química del estado sólido. Las muestras deben ser polvo fino o rodajas delgadas cortadas de un sólido.

Las muestras para el microscopio polarizando son a menudo polvos finos con tamaños de partícula entre 10^4 y 10^6nm . La muestra se sumerge en un líquido cuyo índice refractivo es cercano al de la muestra. Si esto no se hace y el sólido se examina, muchos haces de luz se esparcen en la superficie de la muestra en lugar de transmitirlos. Con esto es difícil, medir las propiedades ópticas del sólido.

2.4.2 Microscopía electrónica

La microscopía electrónica es una técnica sumamente versátil proporciona información estructural por amplificación. La examinación de la microscopía electrónica (SEM) y su complemento la microscopía óptica estudian la textura, topografía y la superficie de polvos o sólidos; los rasgos micrométricos se observan, debido a la profundidad de enfoque de los instrumentos SEM, los cuadros resultantes tienen calidad tridimensional bien definida. [53]

La microscopía electrónica de transmisión de alta-resolución (HRTEM) es capaz, bajo condiciones favorables, de dar información sobre una escala atómica. La resolución es de 20nm que hace posible observar los átomos individualmente.

Para los de transmisión, las muestras deben ser de $\sim 200\text{nm}$. Esto es porque los electrones actúan con la materia y son absorbidos por las partículas espesas. Si el sólido a examinar es polvo fino algunas partículas son lo bastante delgadas para poder observarlas.

Con los instrumentos de reflexión, el espesor de la muestra no es un problema. Es necesario cubrir la muestra con una capa delgada de metal, sobre todo si la muestra es un conductor eléctrico pobre para prevenir el aumento de carga en la superficie de la muestra.

El instrumento de reflexión principal es SEM que cubre el intervalo de amplificación entre el límite de resolución de microscopía óptica y el límite del funcionamiento práctico del microscopio de electrón de transmisión TEM. SEM puede utilizarse para estudiar la estructura en un intervalo de 10 a 10^5nm . Se resumen los intervalos activos aproximados de tipos de microscopio en la Figura 2.10.

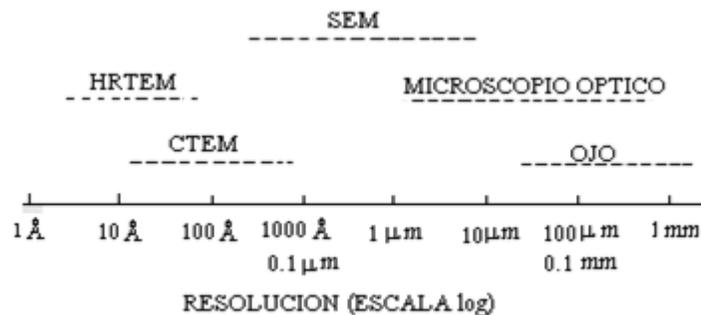


Figura 2.10 Rangos de varias técnicas CTEM = transmisión convencional de microscopía de electrón; HRTEM = microscopía de electrón de alta resolución; SEM = Microscopía de electrón. [54]

Usar electrones, en lugar de luz, en un microscopio tiene sus ventajas. No se ha encontrado una sustancia que pueda actuar como lente para enfocar electrones pero, los electrones pueden ser enfocados por un campo eléctrico o magnético.

Los microscopios de electrón contienen varias lentes electromagnéticas. Las lentes del condensador se usan para controlar el tamaño y el despliegue angular del haz del electrón que incide en la muestra. Los electrones transmitidos que pasan a través de una sucesión de lentes (objetivo, intermedio y proyector) forman imágenes en una pantalla fluorescente. Esto es importante en la examinación de materiales policristalinos que contienen más de una fase. La técnica es conocida como difracción de electrón del área seleccionada (SAD).

La examinación del microscopio de electrón, se enfocan electrones del arma de electrón a una mancha pequeña, 50 a 100 Å de diámetro, en la superficie de la muestra. El haz del electrón se examina sistemáticamente sobre la muestra, más bien como la mancha en una pantalla de la televisión. Rayos X y electrones secundarios son emitidos por la muestra; el primero se usa para el análisis químico y el último se usa para construir una imagen de la superficie de la muestra que se despliega en la pantalla.

Una limitación con los instrumentos de SEM es que el límite de resolución más bajo es $\sim 100\text{Å}$. Un reciente adelanto es el desarrollo de la examinación por el microscopio de electrón de transmisión (STEM). Esto combina el rasgo examinando del SEM con la alta resolución obtenida con TEM.

Capítulo 3 *Parte experimental*

3.1 Síntesis

Las características de los reactivos utilizados en la síntesis del PZT se muestran en la tabla 3.1

Tabla 3.1 Características de Reactivos

	Isopropóxido de titanio	Propóxido de zirconio	Acetato de plomo	2-metoxietanol
Formula	Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄	Zr(OCH ₂ CH ₂ CH ₃) ₄	Pb(C ₂ H ₃ O ₂) ₂ · 3 H ₂ O	CH ₃ OCH ₂ CH ₂ OH
Pureza (%)	97	70	101.4	99
Pm (mg/mol)	284.26	327.58	387.17	76.1
Punto de ebullición (°C)	2.32	208		124-125
Punto de fusión (°C)	18-20		280	-85
n _D ²⁰	1.454	1.451		
Densidad (g/ml)	0.955	1.044	3.3	0.965
Características	Flamable, irritante, sensible a la humedad, daño a nervios	Flamable, irritante	Polvo venenoso, fino blanco	Irritante, daño por inhalación
Fabricante y lote	Producto Dupont; catalogo N° 20,527-3.AO04917 MI	Catalogo N° 33,397-2 HI14327CI	Backer Analized Reactive M-27243	Aldrich Chemical Co, Inc. Catalogo 18,546-9 CI08554CI

Material

1 espátula

2 vasos de precipitado de 100 ml

1 probeta graduada de 10 ml

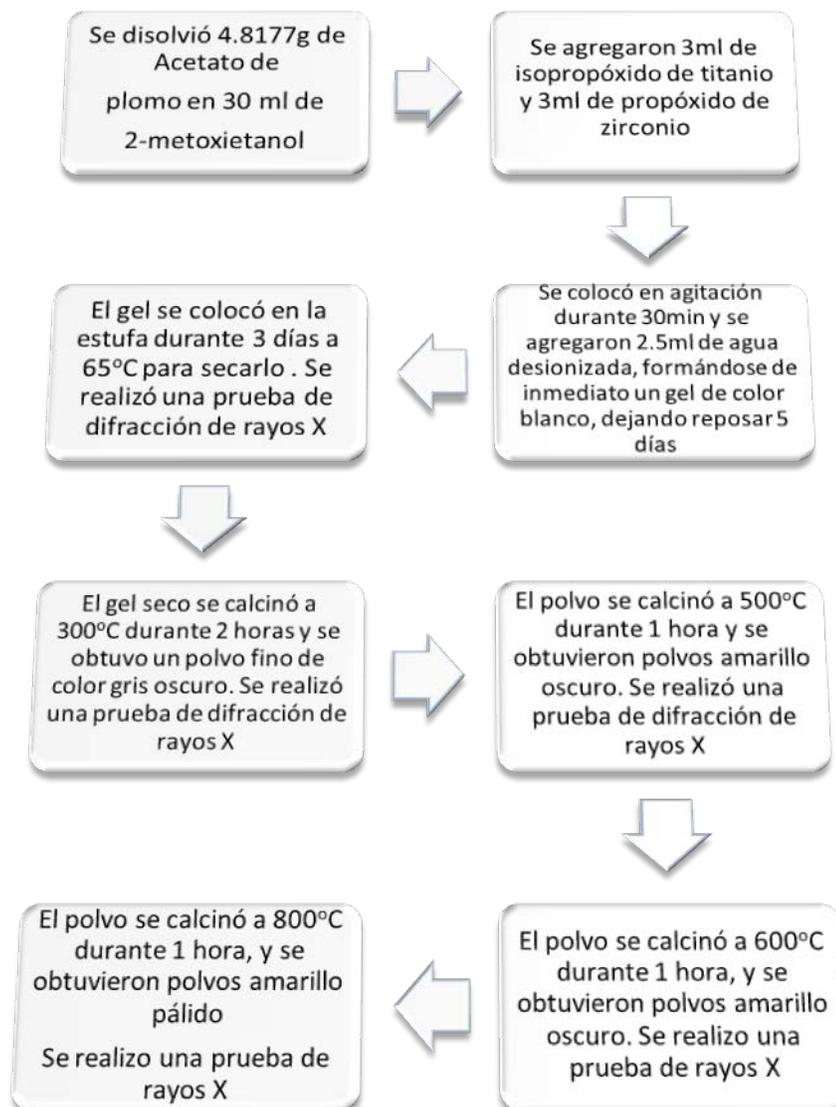
1 parilla con agitador magnético

1 mufla

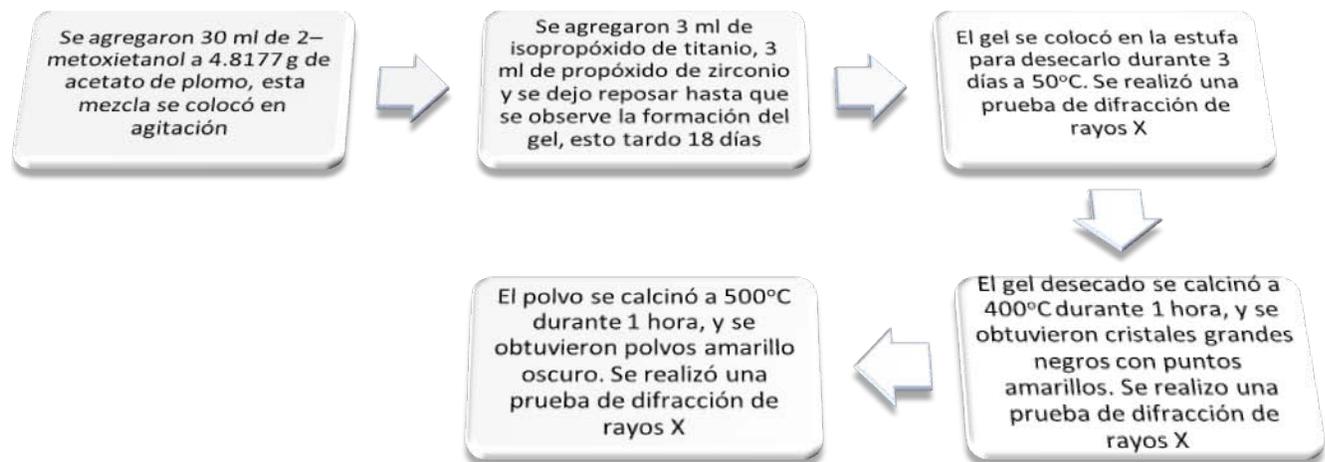
1 estufa

3.1.1 Procedimiento Experimental

Se realizaron dos diferentes síntesis para la obtención del PZT. La primera se realizó con la presencia de agua con las proporciones necesarias para obtener $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})\text{O}_3$. El procedimiento se simplifica en el siguiente diagrama.



La segunda síntesis se realizó en ausencia de agua, con las mismas proporciones para el Pb ($\text{Ti}_{0.48} \text{Zr}_{0.52}$) O_3 .



3.2 Caracterización de estructuras cristalinas

Se realizaron pruebas de rayos X a cada una de las muestras obtenidas a diferentes temperaturas con el fin de conocer la temperatura adecuada para la formación del PZT por medio del método de sol-gel de alcóxidos. Los difractogramas de rayos X se obtuvieron del difractómetro D5000 marca Siemens, con condiciones de operación de 30 kV y 20 mA. Se preparó PZT con agua y sin agua, realizando análisis de rayos X a los dos PZT formados a diferentes temperaturas, el preparado con agua a 300°, 500°, 600° y 800° C, el preparado sin agua se realizaron a 400° y 500° C.

3.3 Determinación de la constante dieléctrica

Para medir la constante dieléctrica se preparo la muestra (PZT) formando una placa de 1.5 x 4.3 x 5mm, empleando una presión de 5Ton/cm², se le aplico pintura de plata conductiva en las caras paralelas a manera de electrodos, llevándola a 800° C durante 23h dentro de un horno eléctrico. Usando un analizador de impedancia Hewlett Packard 4192A, se obtuvieron datos para un intervalo de frecuencia de 5Hz a 13MHz, bajo un voltaje de 1V. Para permitir el equilibrio térmico, la muestra se dejó a la misma temperatura durante 60 min. Los datos obtenidos consisten en las partes reales e imaginarias de impedancia como valores dependientes de la frecuencia.

Capítulo 4 *Resultados y Discusión*

4.1 **Difractogramas correspondientes a la síntesis de PZT con agua**

La figura 4.1 se muestra el difractograma del gel seco de la síntesis con agua.

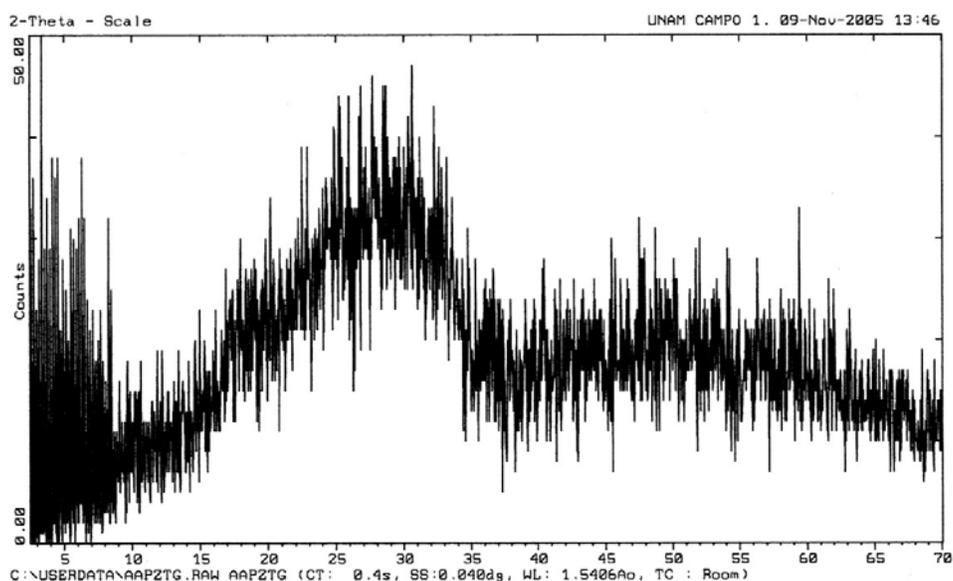


Figura 4.1 Difractograma del gel

Se puede apreciar que la formación de PZT todavía no se logra ya que la forma que presenta el difractograma indica que es un compuesto totalmente amorfo formado por la mezcla de los reactivos.

La Figura 4.2 muestra el difractograma del gel llevado a 300° C durante 1h. en esta figura comienza a formarse reflexiones características del compuesto PZT, algunas todavía no definidas.

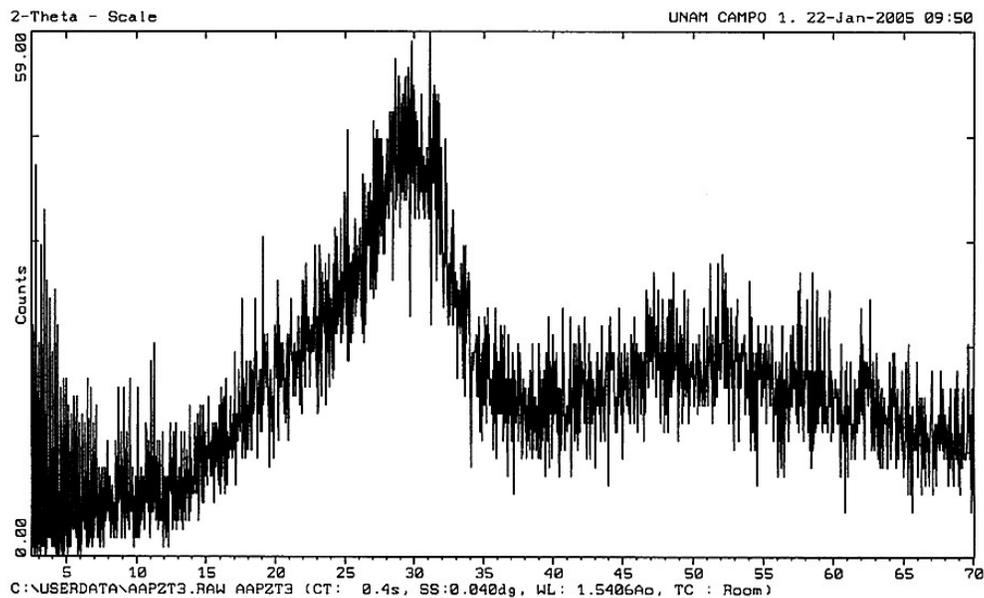


Figura 4.2 Difractograma del gel seco a 300° C.

La Figura 4.3 muestra el difractograma del gel llevado a 500° C, durante 1h.

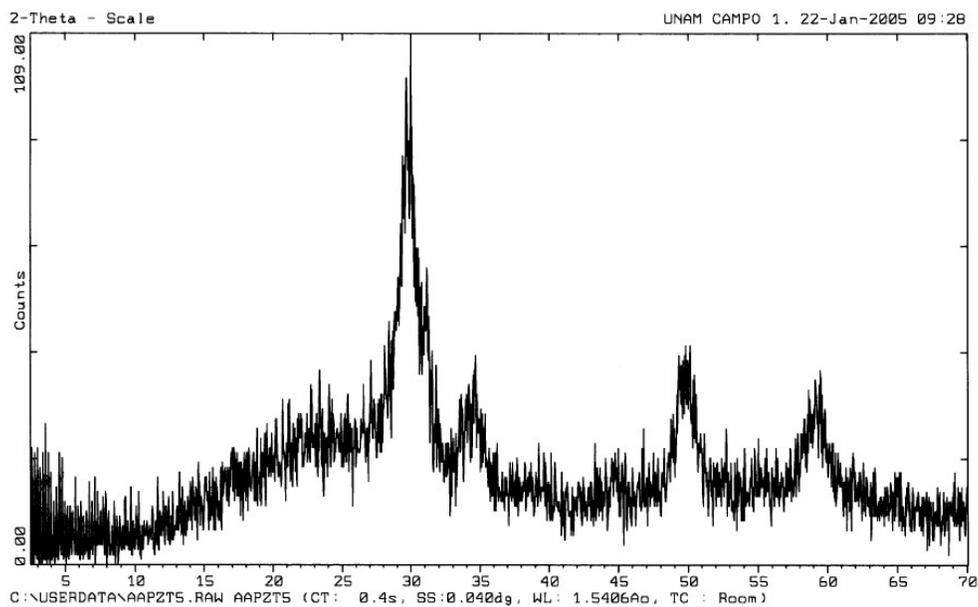


Figura 4.3 Difractograma a 500° C.

En este caso se observan cuatro reflexiones formadas correspondientes a la fase del PZT, con esto nos damos cuenta que todavía falta tiempo para la formación del PZT, debido a la presencia de partículas no definidas.

La Figura 4.4 muestra el difractograma a 600° C, durante 1h.

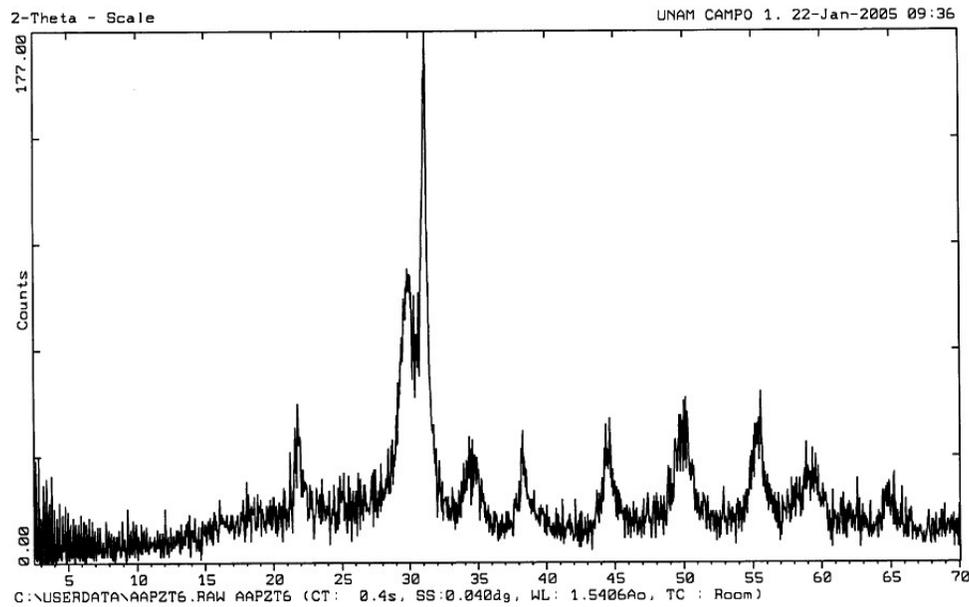


Figura 4.4 Difractograma a 600° C.

Con esta figura podemos afirmar que se trata del compuesto al que se quiere llegar se observa la presencia de reflexiones en 38, 45 y 55° que corresponden a la fase PZT.

La Figura 4.5 muestra el difractograma del gel a 800° C, durante 1h. En el cual aparecen las reflexiones características de $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})\text{O}_3$.

En la figura 4.6 se observa el difractograma de la síntesis del PZT llevado a 800° C directamente después de la preparación del gel, esto afirma la reproducibilidad de la síntesis de PZT por el método sol-gel.

En la figura 4.5 se observa que todas las reflexiones corresponden a la fase $\text{Pb}(\text{Ti}_{0.48}\text{Zr}_{0.52})\text{O}_3$ del JCPDS con el número de tarjeta 33-784 que corresponde a una estructura cristalina tetragonal, es el grupo espacial 4mm y parámetros de red:

$$a = b = 4.036 \quad c = 4.146$$

Este modelo revela la formación de una sola fase de producto nanocrystalino. Con estos resultados son consistentes con aquéllos informados en la literatura para esta composición.

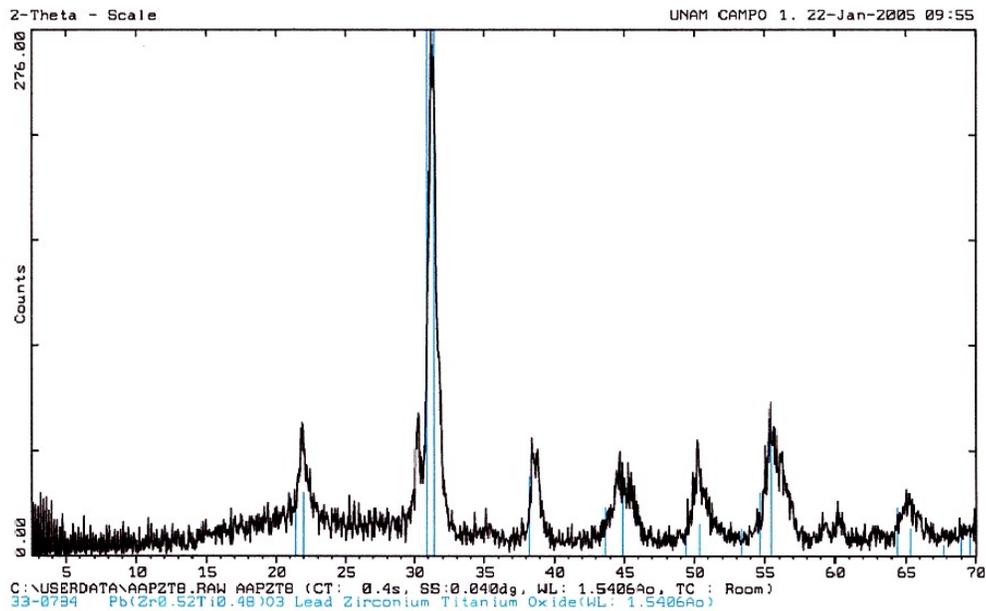


Figura 4.5 Difractograma de PZT preparado con agua a 800° C.

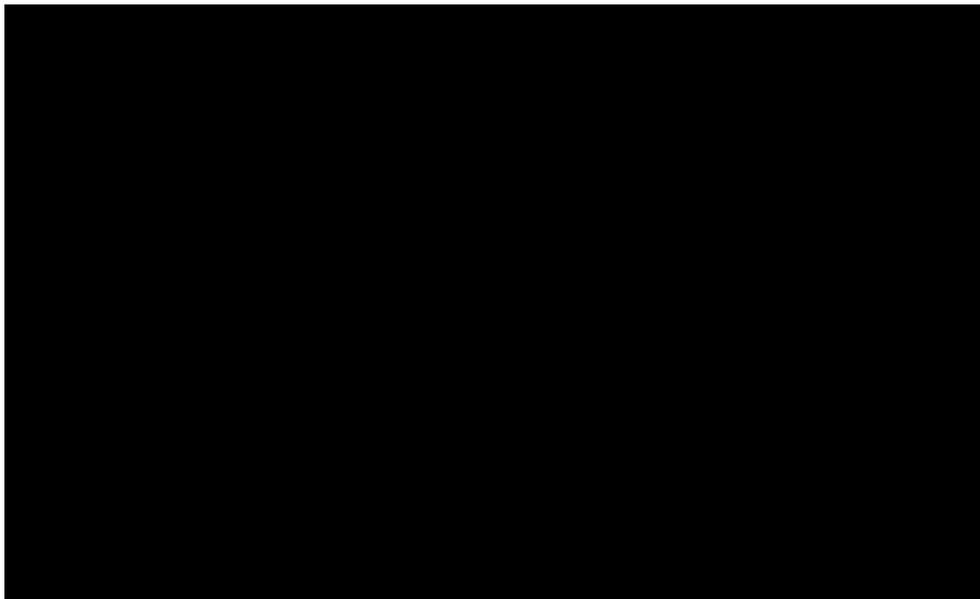
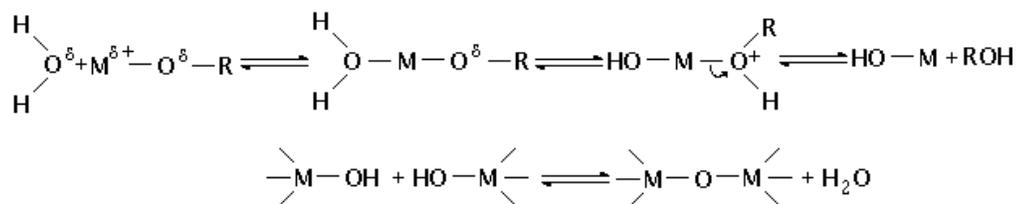
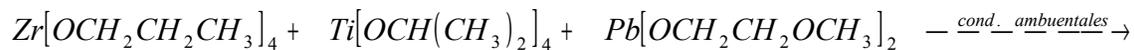
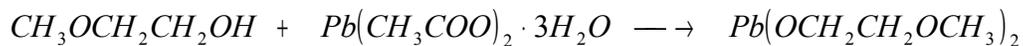
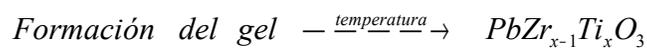
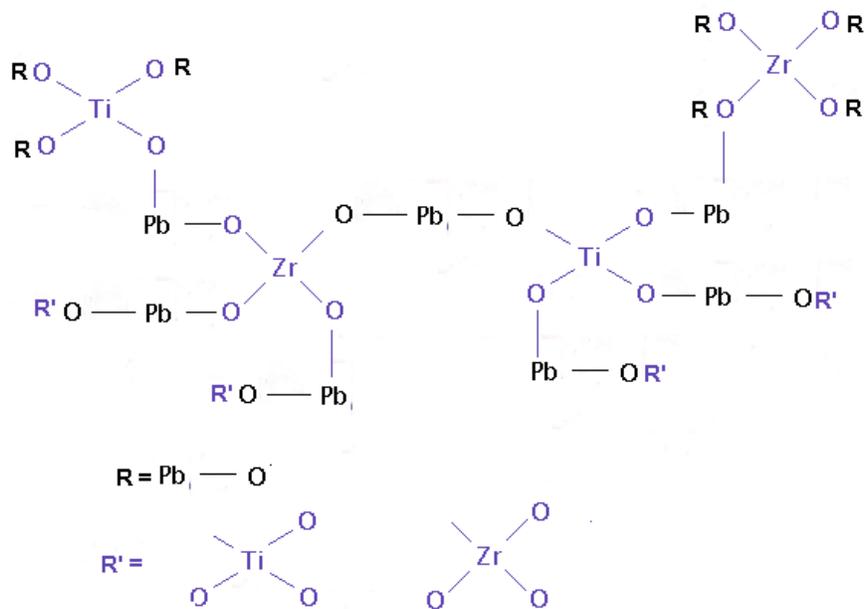


Figura 4.6 Difractograma de PZT preparado con agua a 800° C (duplicado de la síntesis).

La reacción química propuesta es:



sustituyendo M [39] por los diferentes metales presentes en el PZT (Pb, Zr, Ti). La forma del gel es:



4.2 Difractogramas correspondientes a la síntesis de PZT sin agua

La Figura 4.7 muestra el difractograma del gel seco preparado sin agua a 400° C, durante 1h. Se puede observar la presencia de algunas reflexiones características de la fase de PZT, pero no se puede definir ni asegurar la presencia de este compuesto con este difractograma.

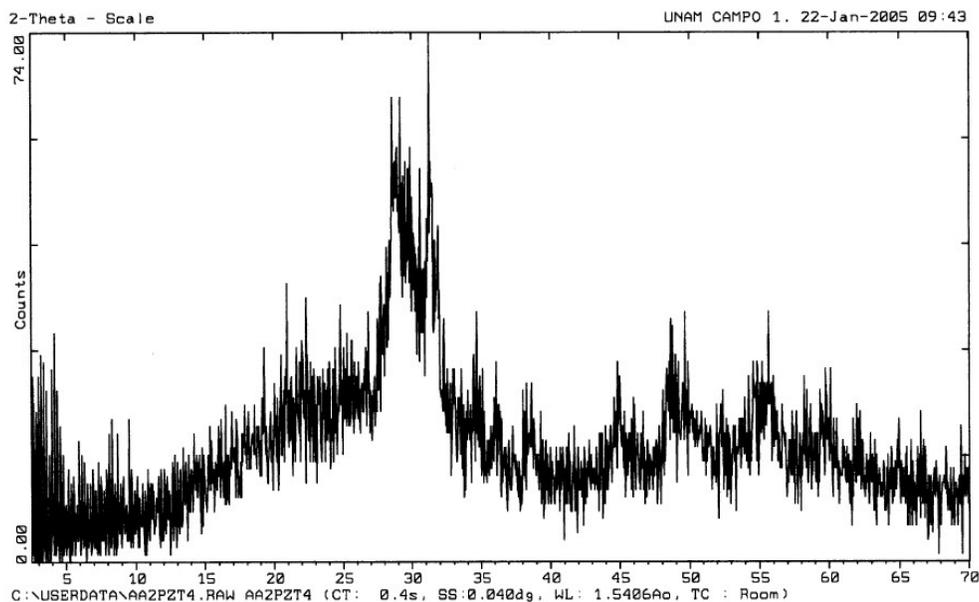


Figura 4.7. Difractograma del polvo del gel a 400° C.

La Figura 4.8 muestra el difractograma del gel llevado a 500° C durante 1h.

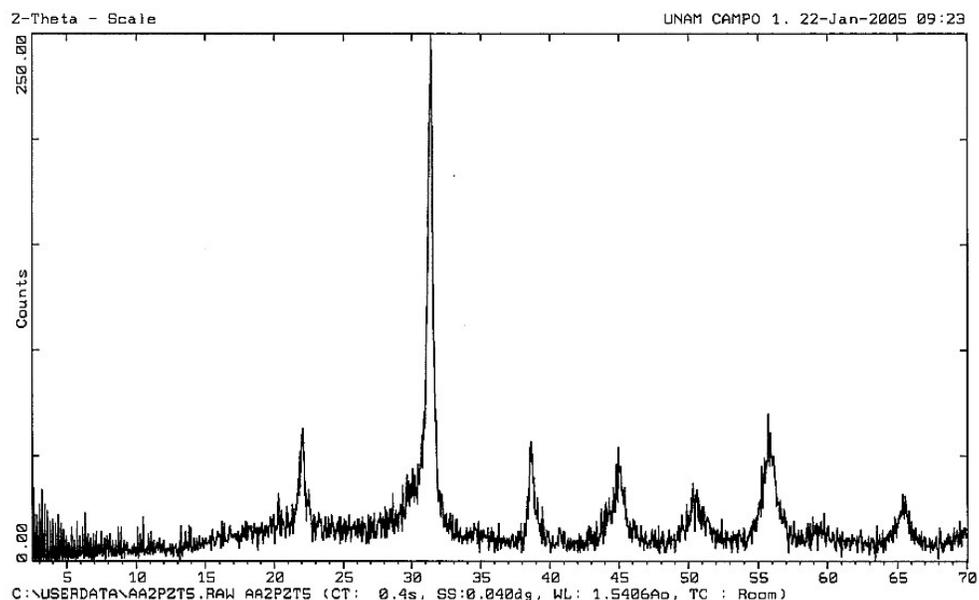


Figura 4.8 Difractograma bien definido del PZT a 500° C.

Se observa que las reflexiones presentes en el difractograma corresponden a la fase de Pb (Ti_{0.48} Zr_{0.52}) O₃ comparado con la figura 4.5 que contiene las proporciones estándar de la fase de PZT.

4.3 Determinación del tamaño de partícula

Aplicando la ecuación de Warren – Scherrer a los difractogramas 4.5 y 4.8 se determino el tamaño de partícula de PZT por la síntesis con y sin agua, esto se aplicó a las reflexiones 4, 5 y 6 marcadas en el difractograma, se tomaron estas reflexiones por su mejor definición en el difractograma y por la facilidad en el manejo de los datos, esto se observa en la Figura 4.9.

Ecuación de Warren – Scherrer

$$\tau = \frac{\kappa \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \kappa = 0.9 \quad \lambda = 1.5406 \text{ nm}$$

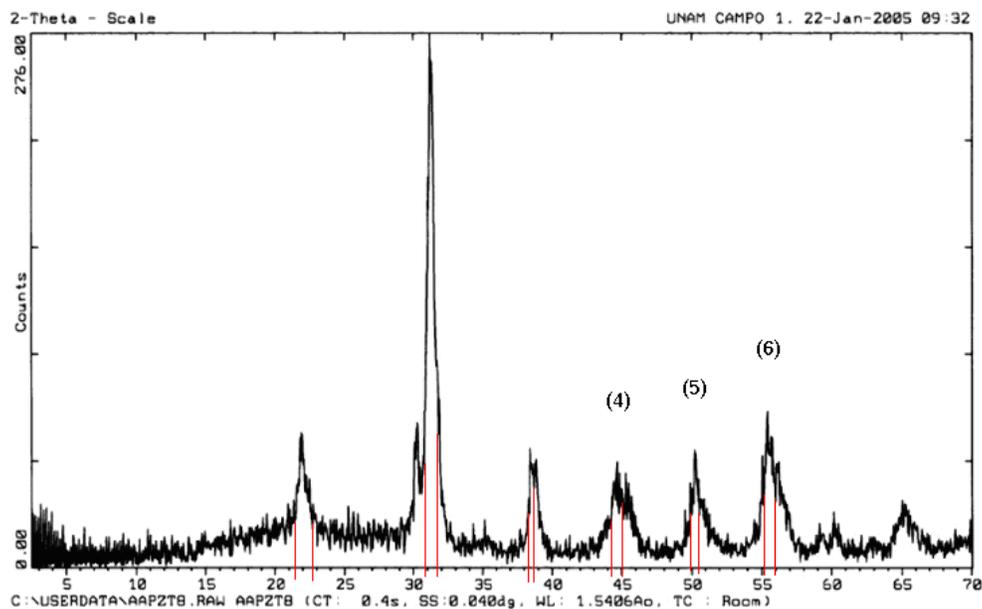


Figura 4.9 Difractograma del PZT a 800° C tomado para determinar el tamaño de partícula.

En la tabla 4.1 se muestran los resultados del tamaño de partícula para ambas síntesis, obteniendo un promedio del tamaño de partícula más preciso en la síntesis con agua, comparado con la síntesis sin agua que varía su resultado.

Tabla 4.1 Tamaño de partícula

Tamaño de partícula (nm)				
Reflexiones	4	5	6	Promedio
PZT con agua	13.8	13.9	13.8	13.8
PZT sin agua	14.2	14.3	13.9	14.2

4.4 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución

Las Figuras 4.10, 4.11 y 4.12 muestran las microestructuras de PZT de la síntesis con agua. Los granos en el orden de μm parecen formar un cuerpo. Sin embargo los granos se forman por la acumulación de cristales muy pequeños, por esto no tienen una forma idéntica cada cristal.

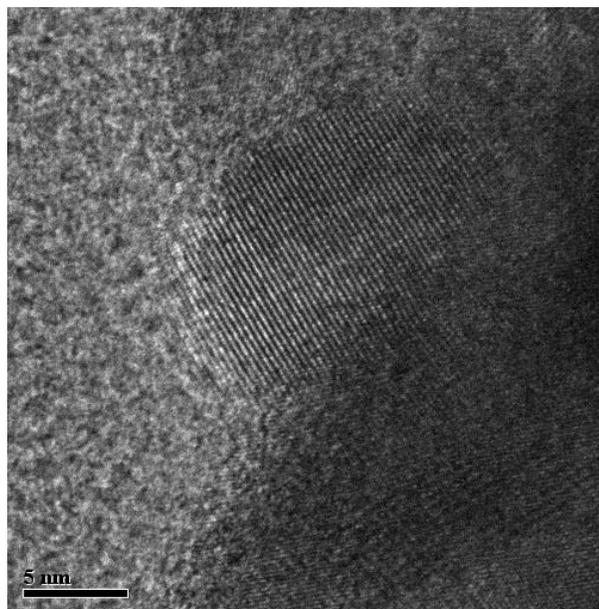


Figura 4.10 Microscopía del PZT

Se pueden apreciar partículas de forma circular de tamaño de 15nm aproximadamente, comparando es tamaño de la partícula con la barra de la parte inferior izquierda que es de 5nm, se aprecia la partícula con 3 barras.

Al igual que la figura anterior la Figura 4.11 muestra tres barras en el interior de la partícula pero con la diferencia en su forma.

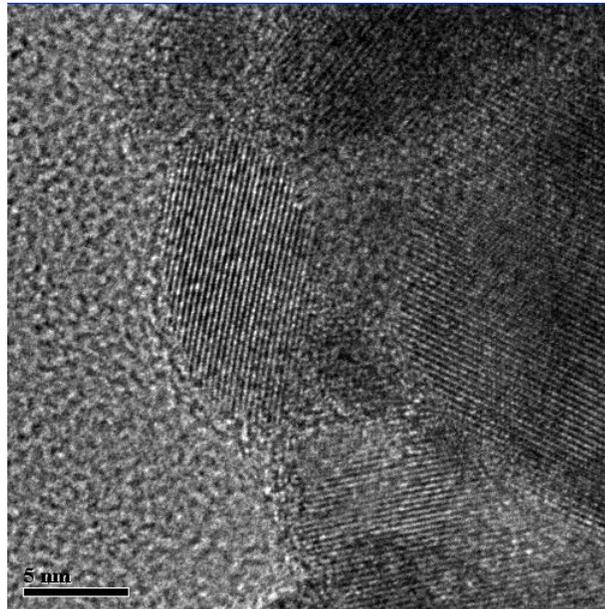


Figura 4.11 Microscopía del PZT

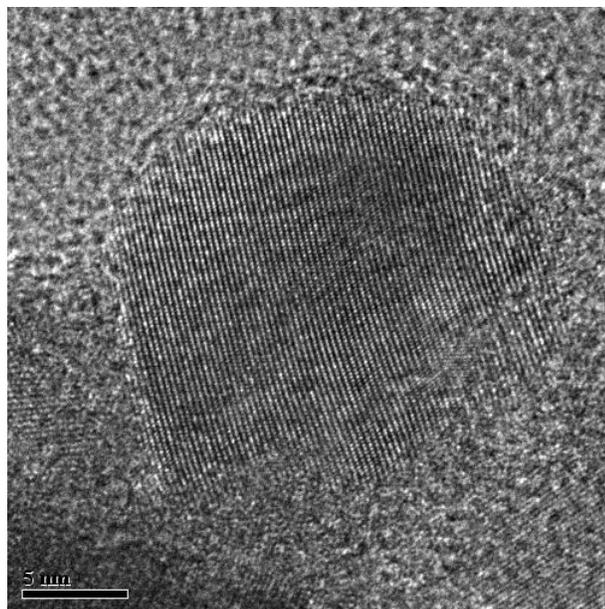


Figura 4.12 Microscopía del PZT

La figura 4.13 muestra la partícula con su patrón de difracción de electrones. Se observa la apariencia de granos que deben asociarse a la técnica de síntesis y no al crecimiento de grano ayudado por la fase líquida. Las partículas presentan formas circulares y se aprecian diferentes tamaños.

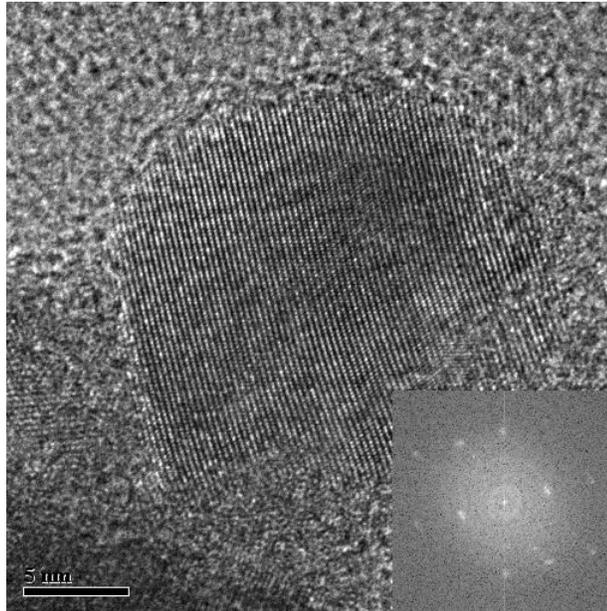


Figura 4.13 Comparación en la microscopía del PZT

4.5 Determinación de la constante dieléctrica

La figura 4.14 muestra la susceptibilidad eléctrica (ϵ) en función de la temperatura (T). Esto hace que se comporte como un material ferroeléctrico.

Se puede observar la T_c de 305° C y la constante dieléctrica se obtiene de la ecuación:

$$k = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$$

Donde k es la constante dieléctrica, ϵ es la permitividad de la muestra y ϵ_0 es la permitividad del vacío. Sustituyendo los datos

$$k = \frac{190 \times 10^{-9}}{8.854 \times 10^{-12}}$$

El resultado de la constante dieléctrica es:

$$k = 21459.23$$

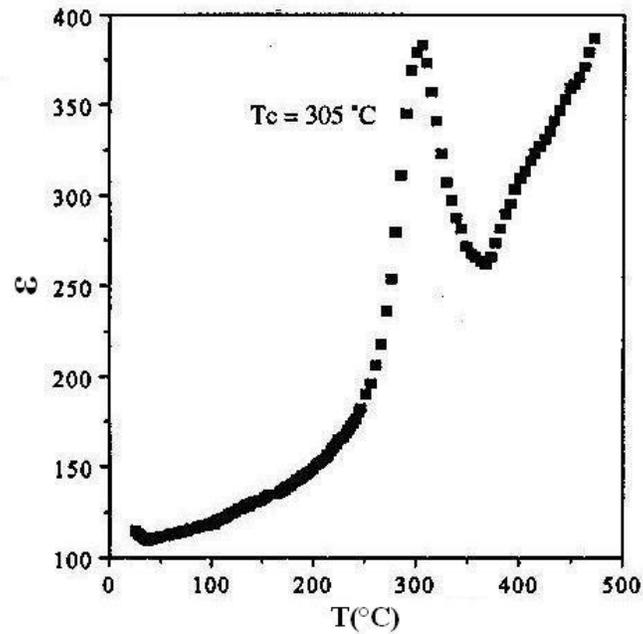


Figura 4.14 Gráfico de ϵ (permitividad) contra T (temperatura).

Este resultado comparado con los reportados para partículas de mayor tamaño es mucho mayor. Los valores de la constante dieléctrica reportados son entre 7400 a 370° y de 14000 a 390° C. [55]

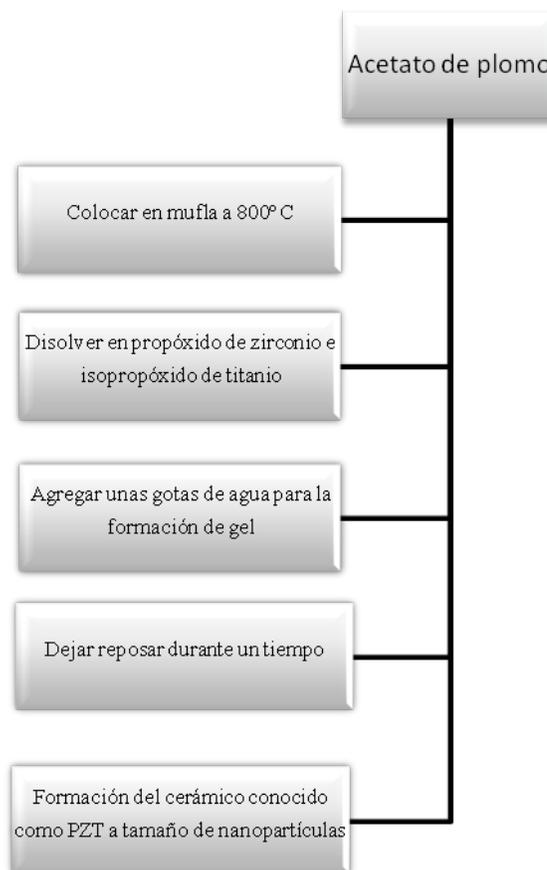
Conclusiones

Después de realizar 5 veces la síntesis de alcóxido con isopropóxido de zirconio y propóxido de titanio, se concluye que la reacción es totalmente reproducible, en cualquier laboratorio que presente las facilidades.

Se sintetizaron nanopartículas de PZT de tamaños entre 14 – 18nm utilizando el método de sol-gel con solventes orgánicos.

Este método se ha utilizado para formar tamaños de partículas muy pequeños (nanómetros) con distintos materiales, basado en la capacidad que tienen los alcóxidos para la formación de gel, este gel reacciona a diferentes temperaturas para formar polvos con propiedades y tamaños según el medio de reacción.

La síntesis definida es:



Se determino la constante dieléctrica con un valor de 21459.23 para PZT nanoestructurado, muy alta a comparación de otros tamaños de partícula. También se caracterizó su estructura cristalina mediante difracción de rayos X y se afirma que se obtuvo PZT en fase única.

Bibliografía

[1] Buchanan, Relva C. *Ceramics Materials for electronics*. Second edition, Marcel Dekker. 1991 New York, United States of America. 130 – 133

[2] Z.J. Xua. “Preparation of PZT powders and ceramics via a hybrid method of sol–gel and ultrasonic atomization”. *Materials Science and Engineering B* 117 (2005) 113–118

[3] S. Linardos. “Preparation of sub-micron PZT particles with the sol–gel technique”. *Journal of the European Ceramic Society* (2004) 158–162.

[4] West Anthony R. *Basic Solid State Chemistry*. John Wiley & sons. 1984, Great Britain 54 – 55

[5] Sawyer C. B. *Phys Rev.* 35, (1930) 269

[6] Nakamura E. *Physics Society, Japan* 18, (1963)1477

[7] West Anthony R. *Basic Solid State Chemistry*. John Wiley & sons. 1984, Great Britain 331 – 333

[8] Ponhanka R. *Electronic Ceramics*. Marcel Dekker. 1988 New York, United States of America.

[9] Hench, L. L. *Principles of electric ceramics*. John Wiley & Sons Inc. 1990 Canada 270 – 272

[10] Kittel, Charles G

Edición en español. *Introducción a la física del estado sólido* 2ª edición Ed Reverté S.A. edición original John Wiley & Sons; inc., New Cork. Versión española Dr. J. Serna Alcaraz 1975 Madrid, España. 509-513

[11] Sawaguchi E. J. *Physic Society Japan* 8, 615 (1953)

[12] Hench, L. L. *Principles of electric ceramics*. Jonh Wiley & Sons Inc. 1990 Canada. 244 – 245

[13] Kittel, Charles G

Edición en español. *Introducción a la física del estado sólido* 2ª edición Ed Reverté S.A. edición original John Wiley & Sons; inc., New Cork. Versión española Dr. J. Serna Alcaraz 1975 Madrid, España. 510-515

[14] West Anthony R. *Basic Solid State Chemistry*. John wiley & sons. 1984, Great Britain 243 – 244

- [15] Dungan, Sandia National Laboratories Rep. SC-DR-66-593 November 1966.
- [16] Maldonado J. and Meitzler, Proc. IEEE, 59, 378 (1971)
- [17] West Anthony R. Basic Solid State Chemistry. John Wiley & Sons. 1984, Great Britain 335 – 336
- [18] Buchanan, Relva C. Ceramics Materials for electronics. Second edition, Marcel Dekker. 1991 New York, United States of America. 163 – 164
- [19] Hearling, G. H. Ferroelectric Ceramics: History and technology. Journal American Ceramics Society 82(4), (1999) 797-818
- [20] Hensch, L. L. Principles of electric ceramics. John Wiley & Sons Inc. 1990 Canada. 185 – 187
- [21] Burfoot J. And Taylor G. Polar Dielectric and their Applications, University of California. Press Berkeley 1979.
- [22] Buchanan, Relva C. Ceramics Materials for electronics. Second edition, Marcel Dekker. 1991 New York, United States of America. 168 – 170
- [23] Dunn S. And Whatmore R. W. Substrate effects on domain structures of PZT 30/70 sol-gel via Piezo AFM. Journal of the European Ceramic Society Vol. 22, Issue 6, June 2002, 825-833.
- [24] Buchanan, Relva C. Ceramics Materials for electronics. Second edition, Marcel Dekker. 1991 New York, United States of America. 168 – 169
- [24] Duran, P. and Moure, C., Piezoelectric ceramics. Materials Chemistry Physics, 15(3/4), (1986) 193–211.
- [25] Buchanan, Relva C. Ceramics Materials for electronics. Second edition, Marcel Dekker. 1991 New York, United States of America. 139– 140
- [26] Burfoot J. And Taylor G. Polar Dielectric and their Applications, University of California. Press Berkeley 1979.
- [27] Buchanan, Relva C. Ceramics Materials for electronics. Second edition, Marcel Dekker. 1991 New York, United States of America 170 – 171

- [28] Levinson, L. *Electronic Ceramics properties, dences and applications*. Marcel Dekker. 1988 New York, Unated States of America. 45 – 50
- [29] S. Linardos. “Preparation of sub-micron PZT particles with the sol–gel technique”. *Journal of the European Ceramic Society* (2004) 54–60
- [30] Junmin, X., Wang, J. and Weiseng, T., Synthesis of lead zirconate titanate from an amorphous precursor by mechanical activation. *J. Alloys Compd.*, 2000, 308, 139–146.
- [31] Klabunde K. J. *Nanoscale Materials in Chemistry*. Wiley Interscience. 2001 Canada. 93–94
- [32] West Anthony R. *Basic Solid State Chemistry*. John wiley & sons. 1984, Great Britain 281–285
- [33] A. Abreu Jr. “Effect of urea on lead zirconate titanate $[\text{Pb}(\text{Zr}_{0.52}\text{Ti}_{0.48})\text{O}_3]$ nanopowders synthesized by the Pechini method”. *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 743–748
- [34] Cullity, B. D. *Elements of X-ray diffraction*. Second edition, Addison-Wesley Series in Metallurgy and Materials. 1978 United States of America. 145 – 150
- [35] West Anthony R. *Basic Solid State Chemistry*. John wiley & sons. 1984, Great Britain 121 – 127
- [36] Pierre A. C. *Sol-Gel Processing of Ceramic Powders*. *Ceramic Bulletin*, 70, 8, 1991 1281-1288
- [37] West Anthony R. *Basic Solid State Chemistry*. John wiley & sons. 1984, Great Britain 160 – 164
- [38] Klabunde K. J. *Nanoscale Materials in Chemistry*. Wiley Interscience. 2001 Canada. 95-97
- [39] H.H. Nersisyan. “Combustion synthesis and characterization of spherical PZT powder”. *Materials Letters* 59 (2005) 1066– 1070.
- [39] B. Jaffe, R. Cook, H. Jaffe, *Piezoelectric ceramics*, Academic Press, New York, 1971.
- [39] Zhou, D. Effects of uniaxial prestress on the ferroelectric hysteretic response of soft PZT. *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 425-432